www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 28, 1967, no. 5

Pyrolytisch grafiet

W. F. Knippenberg, B. Lersmacher, H. Lydtin en A. W. Moore

Aangezien de onderzoekingen betreffende pyrolytisch grafiet een eerste afsluiting schijnen te hebben bereikt, leek het ons gewenst een artikel aan deze stof te wijden, waarin niet zozeer de historische ontwikkeling als wel de huidige stand van bereidingsmethodes en toepassingen geschetst wordt. Pyrolytisch grafiet bezit een aantal interessante eigenschappen, waardoor het in zeer uiteenlopende gebieden reeds toepassing heeft gevonden.

Het ontstaan van koolafzettingen op substraten bij verhitting in koolstofhoudende gassen is reeds lang bekend. De thans levende vraag naar hittevaste beschermingslagen op materialen heeft echter versnellend gewerkt op het onderzoek van deze afzettingen, zodat de kennis hieromtrent vooral de laatste jaren sterk is toegenomen.

Koollagen die uit een koolstofhoudend gas (b.v. een koolwaterstof) zijn afgezet bij temperaturen boven 2000 °K en bij gasdrukken van niet meer dan enige tientallen torr, vertonen röntgenanalytisch een ondubbelzinnig beeld van een goed gekristalliseerde stof, die veel gemeen heeft met een grafietkristal. Om deze reden worden zulke koollagen *pyrolytisch grafiet* genoemd. Gaande naar lagere afzettingstemperaturen, wordt de ordening over grotere afstanden geringer. De afzettingen kan men dan opvatten als stapelingen van kleine grafietachtige kristallen, waarbij de stapelwijze door de temperatuur beïnvloed wordt. De eigenschappen van de rond 1000 °C verkregen lagen zijn het best verklaarbaar indien men naast grafietachtige gebieden met tweedimensionele ringsystemen van koolstofatomen ook de aanwezigheid aanneemt van lineaire koolstofpolymeren. Het spraakgebruik maakt onderscheid tussen lage-temperatuur-*kool*lagen en hoge-temperatuur-*grafiet*lagen. Er is echter een continue overgang in de grootte van de kristallieten.

De eigenschappen van grafiet zijn sterk richtingsafhankelijk. Deze anisotropie wordt, naar gelang van de structuur van de pyrolytische koolstoflagen, in verschillende mate merkbaar. Ze is het sterkst in pyrolytisch *grafiet*. Vooral de sterke anisotropie van de warmte- en elektriciteitsgeleiding kan zeer voordelig benut worden. Ook de chemische inertie en de hittevastheid zijn zeer groot voor pyrolytische grafietlagen. Behalve voor toepassingen bij hoge temperaturen is pyrolytisch grafiet ook in de halfgeleidertechnologie zeer belangrijk, en wel vanwege de grote zuiverheid waarin men het kan verkrijgen.

In tegenstelling met pyrolytisch grafiet is het normale grafiet, ook wel elektrografiet genoemd, in het algemeen polykristallijn, isotroop, poreus en daardoor veel reactiever (*fig. 1*). Het is ook veel moeilijker in een zeer zuivere vorm te verkrijgen. De grondstoffen voor deze soort grafiet (b.v. steenkool of houtskool) ondergaan achtereenvolgens een reeks bewerkingen: malen, mengen, vormen, persen, bakken en ten slotte elektro-

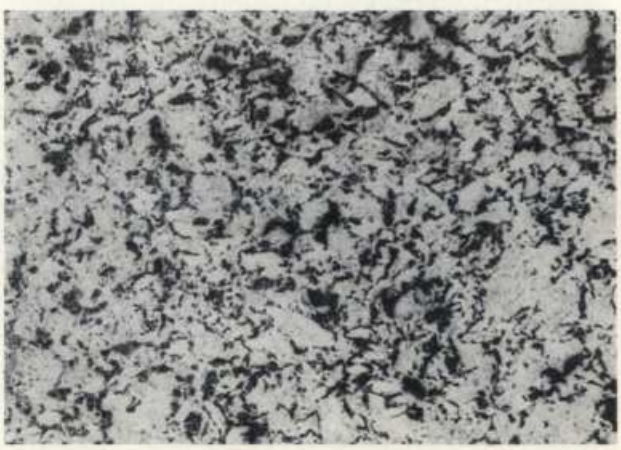


Fig. 1. Slijpplaatje van elektrografiet. De poreuze polykristallijne structuur is duidelijk zichtbaar. Vergroting 120×.

Dr. W. F. Knippenberg, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven; dr. B. Lersmacher en dr. H. Lydtin, medewerkers van het laboratorium Aken van Philips Zentrallaboratorium GmbH; dr. A. W. Moore, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

grafiteren, waarbij de stof door weerstandsverhitting gedurende enkele etmalen op een temperatuur van ca. 2500 °C wordt gehouden. Voor vele toepassingen (b.v. smeltkroezen) biedt het grote voordelen om een voorwerp van elektrografiet te bedekken met een laag pyrolytisch grafiet.

Ordening over *grote* afstand van pyrolytisch grafiet kan worden bereikt door het bij hoge temperatuur afgezette materiaal onder mechanische spanning na te verhitten. Hiermee heeft men een stukje pyrolytisch grafiet ter grootte van enkele kubieke centimeters in een zodanige vorm kunnen brengen dat de eigenschappen nagenoeg niet meer afwijken van die van een monokristal van grafiet.

Bij de bereiding van pyrolytisch grafiet gaat men meestal volgens empirisch gevonden methodes te werk. Een eerste stap in de richting van een theoretische behandeling is de thermodynamische beschouwing van de temperatuurafhankelijkheid van de „oplosbaarheid" van koolstof in een gas van bepaalde samenstelling. Voor de belangrijkste koolstofhoudende gassystemen zijn deze berekeningen thans uitgevoerd [1]. In dit artikel zal voor verschillende systemen het resultaat van deze berekeningen worden gegeven. Bij deze thermodynamische beschouwing zal ook worden getracht een systematisering van de empirische bereidingsprocedures te geven. Vele punten uit het proces zijn echter nog niet voldoende bekend. Verdere studie zal zich moeten uitstrekken tot de wijze waarop de koolstof uit het gas wordt afgescheiden, voorts tot de kiemvorming in het gas en op het substraat en tot de groei van deze kiemen. De sterke druk- en temperatuurafhankelijkheid van deze processen veroorzaakt de hierboven vermelde grote verschillen in eigenschappen tussen koollagen die bij verschillende waarden van deze parameters zijn ontstaan.

Aangezien de pyrolytische grafietlagen, zoals vermeld, grote overeenkomst vertonen met een grafietkristal, zullen we, alvorens in te gaan op het pyrolytische grafiet en de bereiding ervan, eerst enkele eigenschappen van het ideale grafietkristal behandelen.

Het ideale grafietkristal

Het ideale grafietkristal heeft een gelaagde structuur; in *fig. 2* is deze structuur duidelijk zichtbaar. Tussen de koolstofatomen in elke laag bestaat een sterke binding. De binding tussen opeenvolgende lagen is veel zwakker. Daardoor verschuiven deze lagen gemakkelijk ten opzichte van elkaar en is het grafietkristal parallel aan deze lagen gemakkelijk splijtbaar. Uit fig. 2 ziet men ook dat grafiet een zodanige bouw heeft dat de derde laag weer congruent met de eerste laag is.

Een belangrijk gevolg van de lagenstructuur van grafiet is de reeds vermelde sterke anisotropie van de

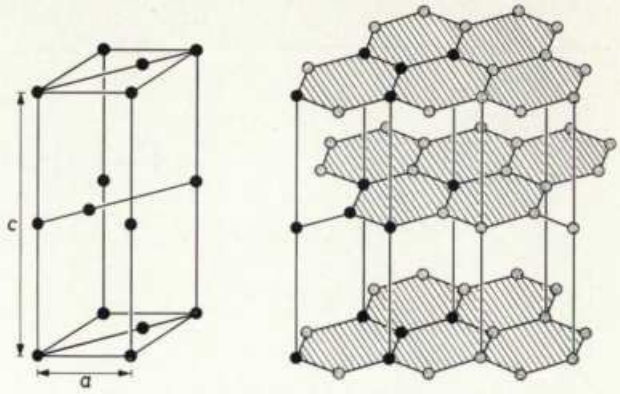


Fig. 2. Het grafietrooster. Links de eenheidscel; $a = 0{,}246$ nm, $c = 0{,}669$ nm. Rechts een aanzicht van een deel van een grafietrooster dat zodanig is opgesteld dat de lagenstructuur duidelijk zichtbaar is. De koolstofatomen liggen op de knooppunten van de hexagonale netwerken.

fysische eigenschappen. In het bijzonder geldt dit voor het elektrische en het thermische geleidingsvermogen. Als men het soortelijke geleidingsvermogen parallel aan de lagen met een index a aanduidt en in een richting loodrecht op de lagen (evenwijdig aan de kristallografische c-as) met een index c, dan geldt voor het soortelijke thermische geleidingsvermogen:

$$\lambda_c/\lambda_a = 0{,}01,$$

en voor het soortelijke elektrische geleidingsvermogen:

$$\sigma_c/\sigma_a = 0{,}001.$$

Hierbij is nog op te merken dat het grafietkristal ook in de richting van de c-as nog een relatief goede elektrische geleider is ($\varrho \approx 0{,}01$-1 Ωcm), terwijl met betrekking tot de thermische geleiding in deze richting men van een goede thermische isolator kan spreken. Het thermisch geleidingsvermogen in de richting van de c-as is ongeveer een factor tien kleiner dan dat van Al_2O_3. De anisotropie is ook duidelijk merkbaar in de thermische uitzetting. In de c-richting is er een lineaire thermische uitzetting, terwijl in de a-richting tot ongeveer 400 °C een geringe contractie optreedt. Boven deze temperatuur bedraagt de verhouding der thermische uitzettingscoëfficiënten (L_c en L_a) [2]:

$$L_c/L_a \approx 25\text{-}30.$$

Ook bij aantasting door chemicaliën en verdamping is de anisotropie duidelijk merkbaar: vlakken loodrecht op de c-as worden langzamer aangetast dan vlakken

[1] B. Lersmacher, H. Lydtin, W. F. Knippenberg en A. W. Moore, verschijnt binnenkort in het tijdschrift Carbon.
[2] A. R. Ubbelohde en F. A. Lewis, Graphite and its crystal compounds, Clarendon Press, Oxford 1960.
[3] M. Pirani en W. Fehse, Z. Elektrochemie **29**, 168, 1923.
[4] J. Gibson, M. Holohan en H. L. Riley, J. Chem. Soc. 1946, blz. 456.
[5] E. R. Stover, G.E.C. Res. Rep. No. 62-RL-2991 M, 1962.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

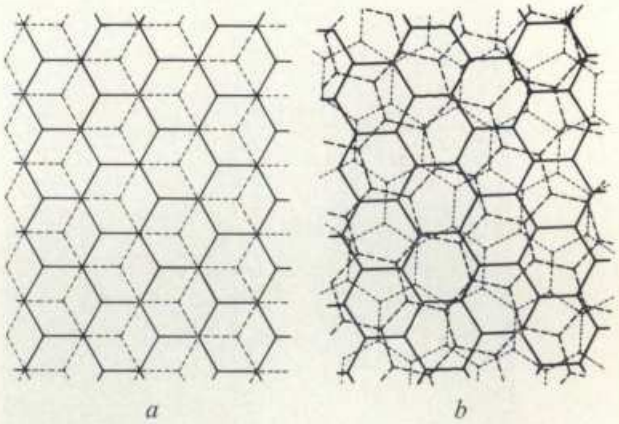
www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

loodrecht op de *a*-as-richtingen. Een soortgelijk gedrag vindt men bij verstuiven van koolstof door ionen- of elektronenbombardement.

Pyrolytisch grafiet

Het is duidelijk dat een materiaal met zulke eigenschappen als een grafietkristal belangrijke toepassingen kan hebben. Grote ideale grafietkristallen worden in de natuur echter zelden gevonden. Het was daarom een zeer belangrijke ontdekking dat in pyrolytisch grafiet de grafietachtige kristallieten met de *c*-assen hoofdzakelijk loodrecht op het substraatoppervlak georiënteerd zijn, d.w.z. dat de lagen van koolstofzesringen parallel aan het substraatoppervlak liggen [3]. Zulk een koolstofafscheiding maakt een metallieke indruk.

Het verschil met een ideaal grafietkristal wordt in *fig. 3* verduidelijkt. De netwerken stellen een geschematiseerde projectie in de *c*-as-richting voor van het ideale grafietrooster (fig. 3*a*) en het pyrolytische grafietrooster (fig. 3*b*). Als gevolg van de bovengenoemde congruentie van lagen in ideaal grafiet ziet men in fig. 3*a* alleen een netvlak n en het daaraan aansluitende netvlak $n + 1$ of $n - 1$. In de projectie van het pyrolytische grafietrooster ziet men in dit geval de opeenvolgende lagen statistisch ten opzichte van elkaar gedraaid. Er is meestal ook een kleine spreiding in de richtingen van de *c*-assen van de naast elkaar liggende kristallijne gebieden. Hoofdzakelijk liggen ze echter in de richting van de normaal op het substraat [4]. Als gevolg van deze divergentie van *c*-assen en de daaruit volgende



a *b*

Fig. 3. *a*) Projectietekening van een ideaal grafietrooster. De koolstofatomen bevinden zich op de knooppunten van de hexagonale netwerken.
b) Projectietekening van het atoomrooster van pyrolytisch grafiet zoals ontstaan bij afzetting. Door gecombineerde thermische en mechanische nabehandeling kan dit rooster overgaan in een ideaal grafietrooster.

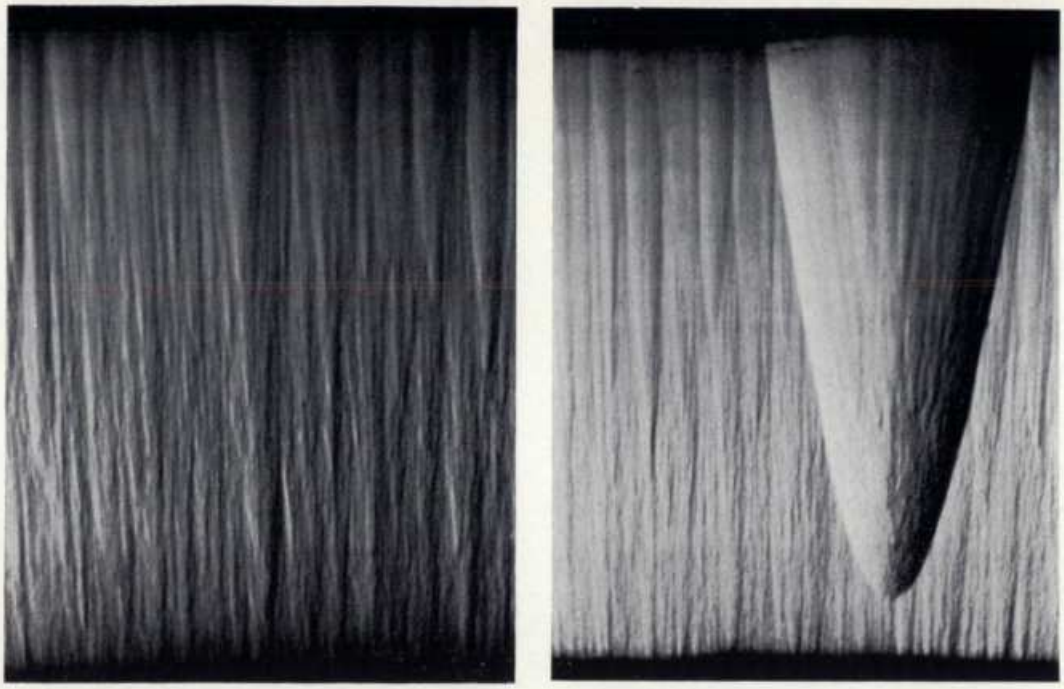
divergentie van groeirichting ontstaat er een laag van draadachtige pyrolytische grafietbundels, zoals *fig. 4* laat zien. Alle beelddetails liggen in hetzelfde vlak. De lichte en donkere gebieden ontstaan door verschillen in reflexie van gepolariseerd licht aan de onder verschillende hoeken geslepen pyrolytische grafietkegels. In *fig. 5a* ziet men een soortgelijk slijpplaatje van zeer fijndradig pyrolytisch grafiet.

De getoonde lagen zijn voorbeelden van afzettingen waarvan de kiemvorming hoofdzakelijk op het substraatoppervlak heeft plaatsgevonden. De grof- of fijndradige structuur is een direct gevolg van de structuur van het oppervlak van het substraat [5]. Kiemvorming

Fig. 4. Slijpplaatje van pyrolytisch grafiet parallel aan de groeirichting. Het substraat ligt parallel aan de onderkant van de foto. Vergroting 80×.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



a *b*

Fig. 5. *a*) Slijpplaatje van „fijndradig" pyrolytisch grafiet parallel aan de groeirichting. Het substraat ligt parallel aan de onderkant van de foto. Vergroting 110×.
b) Soortgelijk slijpplaatje als in (*a*), waarbij een storing aanleiding heeft gegeven tot nieuwe kiemvorming. Vergroting 110×.

kan echter ook in een later stadium plaatsvinden. Een voorbeeld hiervan wordt getoond in fig. 5*b*. Voor de groei van de kegel is een storing verantwoordelijk, b.v. de opneming van een roetdeeltje dat aanleiding heeft gegeven tot een nieuwe kiemvorming.

De bereiding van pyrolytisch grafiet

Indien men op een substraat — dat een voorwerp kan zijn van een willekeurige vorm — een laag pyrolytisch grafiet wil afscheiden, moet men ervoor zorgen dat de temperatuur over het gehele oppervlak hetzelfde is en boven 2000 °C ligt. De stroomsnelheid van het koolstofhoudende gas moet zodanig zijn dat de concentratie van koolstof in het gas boven het oppervlak als uniform kan worden beschouwd. Men kiest meestal een lage druk van het gas, zodat er geen roetvorming in het gas plaatsvindt; dit kan nl. onregelmatigheden in de laag veroorzaken, zoals reeds in fig. 5*b* werd getoond.

Voor het verhitten van het substraat zijn twee methodes mogelijk. Bij de ene wordt het substraat (en de reeds ontstane afzetting) verhit door stroomdoorgang of door inductieve verhitting, waarbij het substraat vrij stralend staat opgesteld in een koolstofhoudende gasstroom (cold-wall process). Bij de andere methode wordt het substraat verhit door een warmtebron die het geheel omhult, zodat het oppervlak wordt verhit (hot-wall process).

Een van de eerste systematische experimentele onderzoekingen betreffende het ontstaan van pyrolytisch grafiet werd uitgevoerd door Pirani en Fehse in 1923 [3]. Zij bestudeerden de ontleding van koolstofverbindingen aan dunne kooldraden die door stroomdoorgang verhit werden tot ongeveer 2000 °C. Dertig jaar later werden door Brown, Hall en Watt op een analoge wijze dikkere afzettingen verkregen op grotere substraten [6]. Er werd gebruik gemaakt van de ontleding van methaan en propaan op grafietvormen bij een druk van 10-15 torr. Hierbij werden deze substraten door weerstandsverhitting verhit tot een oppervlaktemperatuur tussen 1600 en 2100 °C in een met water gekoelde vacuümklok.

Latere onderzoekingen wezen uit dat in deze methode wegens de geringe warmtegeleiding van de afzetting in de groeirichting (de *c*-richting) en het warmteverlies door straling aan het oppervlak, zeer hoge substraattemperaturen nodig zijn om de buitenkant van de afzetting op de vereiste temperatuur te houden. De eerst afgezette lagen zijn daardoor al sterk gerekristalliseerd [7]. Dit proces is ongeschikt om goed gedefinieerd homogeen materiaal te maken; bovendien is de maximale dikte die men kan bereiken maar 5-6 mm, aangezien, ten gevolge van de hoge temperatuur die het substraat moet hebben, de eerst afgezette lagen bij deze dikte verdampen. Met verhitting door hoogfrequente

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

inductiestromen kan men het ontstaan van thermische gradiënten vermijden. Men heeft echter reeds voor de verhitting van kleine voorwerpen grote vermogens nodig. Voor de bereiding van grote dikke homogene lagen van pyrolytisch grafiet gebruikt men daarom de als tweede genoemde methode, waarbij de substraten door bestraling van buiten af op de vereiste temperatuur gehouden worden. Deze methode is ook toegepast in het apparaat dat in dit artikel zal worden beschreven.

Het rekristalliseren van pyrolytisch grafiet

Voor fundamenteel onderzoek van grafiet heeft men graag de beschikking over ideale grafietkristallen van enige omvang. Zoals hierboven al is vermeld, komen deze in de natuur slechts zelden voor. Door thermische nabehandeling van pyrolytisch grafiet kan men tegenwoordig echter materiaal maken dat nagenoeg met een kristal van grafiet overeenkomt en dat voor metingen heel goed het ideale kristal kan vervangen. Een moeilijkheid bij dit rekristallisatieproces is dat de anisotrope thermische uitzetting het in één vlak komen van overeenkomstige lagen in de aan elkaar grenzende kristallieten tegenwerkt. In het proces kan men enkele stappen onderscheiden [8]. Bij verhitting boven 3000 °C neemt het aantal lagen dat ten opzichte van de ideale grafietpositie verdraaid is, aanzienlijk af en neemt de gemiddelde kristallietdikte met een factor honderd toe. Bij temperaturen boven 3500 °C rekristalliseren de afzettingen tot bijna ideale kristallen van grafiet [9].

Gecombineerde trek- en verhittingsprocedures zijn meer effectief voor het grafiteren dan verhitten alleen. Door gelijktijdig met het verhitten een trekspanning aan te brengen, kan men gemakkelijker de overeenkomstige lagen in één vlak brengen. Dikwijls treedt hierbij dan echter breuk in deze lagen op en ontstaan er poriën [10]. Het voor de hand liggende alternatief is, het pyrolytisch grafiet te verhitten terwijl men tevens een druk in de richting van de *c*-as aanbrengt. Met behulp van deze methode kon men door een stuk pyrolytisch grafiet te verhitten bij temperaturen van 2800-3000 °C onder een eenzijdige druk van 300-500 bar grafietstukken maken van meer dan 1 cm dikte in de richting van de *c*-as, welke een dichtheid hadden van 99,95% van de theoretische dichtheid [7]. Zulk met heet persen nabehandeld pyrolytisch grafiet kan men zeer gemakkelijk splijten langs de basisvlakken, die dan een grote metallieke reflexie bezitten als gevolg van de bijna perfecte oriëntatie van de kristallieten (*fig. 6*). Een voortgezet temperen van zulk materiaal tussen 3400 en 3500 °C onder een kleine druk levert nagenoeg ideaal grafiet.

Voordat we de techniek van de bereiding van pyrolytisch grafiet behandelen, zullen we hier eerst nader ingaan op het gas dat bij de bereiding wordt gebruikt. Niet alle koolstofhoudende gassen zijn nl. even geschikt voor dit proces. Door thermodynamische beschouwing van de afscheiding van koolstof uit verschillende gassen kan men een overzicht krijgen van de bruikbaarheid van deze gassen en kan men tevens komen tot een beter gefundeerd inzicht in de empirische bereidingsmethodes van pyrolytisch grafiet.

Koolstofafscheiding uit een gas

Als op een substraat bij verhitting in een koolstofhoudend gas een koollaag gaat groeien, dan blijkt hieruit dat bij een hogere temperatuur het gas minder koolstof kan bevatten dan bij een lagere. Men kan dan van een door de temperatuurverhoging veroorzaakte verminderde oplosbaarheid van koolstof in het gas spreken. Daarbij wordt in het midden gelaten in welke vorm de koolstof bij de verschillende temperaturen in het gas

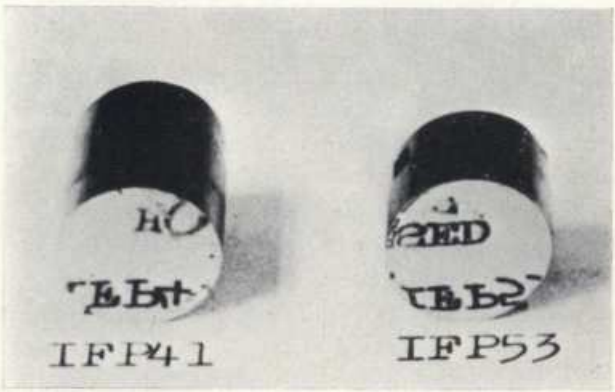


Fig. 6. Stukken van een langs de basisvlakken gespleten cilinder van met heet persen nabehandeld pyrolytisch grafiet.

voorkomt. Dit kan zijn als atomaire koolstof, als koolstofmoleculen (C_2, C_3) of als element in andere moleculen, b.v. CO, C_2H_2, enz. Als maat voor de oplosbaarheid neemt men dan ook de verhouding van het aantal koolstofatomen in het gas tot het aantal van alle andere in het gas voorkomende atomen.

In de praktijk kiest men voor het gassysteem meestal koolwaterstoffen. Deze keuze is ingegeven door argumenten als gemakkelijke manipuleerbaarheid, voorradigheid op technische schaal, goedkoopte, enz. Andere systemen zijn vrijwel niet onderzocht. Het onderzoek langs experimentele weg naar de geschiktheid van een

[6] A. R. G. Brown, A. R. Hall en W. Watt, Nature **172**, 1145, 1953.
[7] A. W. Moore, A. R. Ubbelohde en D. A. Young, Proc. Roy. Soc. A **280**, 153, 1964.
[8] E. R. Stover, G.E.C. Res. Rep. No. 60-RL-2564 M, 1960.
[9] C. A. Klein, W. D. Straub en R. J. Diefendorf, Phys. Rev. **125**, 468, 1962.
[10] H. E. Martens en W. V. Kotlensky, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Tech. Rep. No. 32-71, 10 maart 1961; Proc. 5th Carbon Conf., Vol. 2, 625, 1963.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

systeem voor koolstofafzetting is zeer tijdrovend; daarbij is het aantal systemen dat bij zulk een onderzoek betrokken zou moeten worden, nogal groot. Een aan een empirisch onderzoek voorafgaande verificatie door middel van thermodynamische berekeningen naar de principiële geschiktheid van een systeem bespaart zeer zeker tijd, al kunnen deze berekeningen nogal uitgebreid zijn. Het is daarbij vanzelfsprekend dat alleen het thermodynamisch mogelijke kan worden aangegeven. Het thermodynamisch mogelijke wordt in werkelijkheid soms niet gerealiseerd als gevolg van kinetische remmingen.

In *tabel I* zijn de gassystemen opgenomen die koolstof bevatten en die van belang zouden kunnen zijn. Als eerste vindt men het unaire systeem C. Dit is van belang bij het beschouwen van het bereiden van koollagen door verdamping van kool bij hoge temperaturen en condensatie bij lagere temperaturen. Hierna volgen in de tabel enige binaire systemen met de in het gas optredende koolstofverbindingen. Door samenvoeging van twee binaire systemen komt men tot de daaropvolgende ternaire systemen. Zo kan men doorgaan en steeds hogere systemen uit combinaties van lagere samenstellen.

Voor een exacte berekening van de gassamenstelling is het noodzakelijk alle in het gas voorkomende molecuulsoorten met hun thermodynamische eigenschappen te kennen. Een vereenvoudiging in de berekeningen treedt nu op door het feit dat de voor de koolstofafscheiding interessante temperaturen boven 1000 °C liggen. Een exacte berekening van de gassamenstelling beneden deze temperatuur zou praktisch onmogelijk zijn vanwege het grote aantal organische verbindingen die in de berekening betrokken zouden moeten worden. Bij temperaturen boven 1000 °C is het merendeel van deze verbindingen echter thermodynamisch niet meer stabiel, zodat de berekening door vermindering van het aantal molecuulsoorten in het gas sterk vereenvoudigd wordt.

We behandelen nu eerst het unaire systeem C. De verdamping en het neerslaan van koolstof in vacuüm kan men beschouwen als een grensgeval van de koolstofafscheiding uit een gas. Met behulp van de door Kuthe [11] gepubliceerde dampdrukken van koolstof en de door Thorn en Winslow [12] voor grafiet bepaalde verdampingscoëfficiënt ($\alpha = 0{,}15$), kan men de totale verdampingsstroom (i_{tot}) van koolstofatomen als functie van de temperatuur berekenen. Bij 2500 °K bedraagt deze $7{,}82 \times 10^{16}$ C-atomen/cm²s en bij 3000 °K $8{,}1 \times 10^{18}$ C-atomen/cm²s. De groeisnelheid van een laag die verkregen is door condensatie van koolstof die bij deze temperaturen is verdampt, bedraagt resp. 24,8 μm/uur en 2570 μm/uur. Dit zijn groeisnelheden zoals men die in de praktijk van de bereiding van pyrolytisch grafiet met behulp van koolwaterstoffen ook ontmoet. De verdamping in vacuüm van koolstof brengt experimenteel meer moeilijkheden met zich mee dan het gebruik van een gassysteem als b.v. koolwaterstof. Ook kunnen met deze methode alleen substraten van eenvoudige vorm met koolstof worden bedekt. Het praktische belang is daardoor beperkt.

Tabel I. Systemen die van belang zijn voor koolstoftransport.

	Systeem	Molecuulsoorten in de gasfaze
Unair	C	C_1; C_2; C_3; ...
Binair	C-H	C_1; CH; CH_2; CH_3; C_2H; ... alifatische, cyclische, aromatische koolwaterstoffen
	C-N	C_1; CN; $(CN)_2$; CN_4; ...
	C-O	C_1; CO; CO_2; C_3O_2; ...
	C-S	C_1; CS; CS_2; ...
	C-F	C_1; CF_4; ...
	C-Cl	C_1; CCl_4; C_2Cl_2; C_2Cl_4; C_2Cl_6; ...
	C-Br	C_1; CBr_4; ...
Ternair	C-H-N	molecuulsoorten der betrokken binaire systemen, maar ook aminen, enz.
	C-O-H	molecuulsoorten der betrokken binaire systemen, maar ook ethers, aldehyden, ketonen, enz.
	C-S-H	molecuulsoorten der betrokken binaire systemen, maar ook thioverbindingen, enz.
	C-O-S	molecuulsoorten der betrokken binaire systemen en COS

In de gasfaze van het systeem C-O komen voornamelijk CO, CO_2, O, O_2 en koolstof in de molecuulsoorten C_1, C_2 en C_3 voor. Uit de fazeregel volgt dat het systeem twee vrijheidsgraden heeft, dat wil zeggen bij een gegeven temperatuur en druk is de samenstelling van de gasfaze geheel bepaald. De opzet van de berekening van de gassamenstelling is in *tabel II* (zie blz. 140) aangegeven. Een verantwoording van de gebruikte thermodynamische grootheden kan men vinden in een elders gepubliceerd artikel [1].

Als resultaat van deze berekening zijn in *fig. 7* voor een totale druk van 1 bar de partiële drukken van de respectieve molecuulsoorten tegen de absolute temperatuur uitgezet. Bij lage temperaturen heeft men hoofdzakelijk moleculen CO_2 in de gasfaze. Bij temperaturen boven 1000 °K is nagenoeg alleen nog CO bestendig. Het uiteenvallen van CO in C en O begint pas bij temperaturen boven 3000 °K. De partiële drukken van atomaire en moleculaire zuurstof zijn bij 1 bar in het beschouwde temperatuurinterval verwaarloosbaar. In *fig. 8* is de „oplosbaarheid" van koolstof in de gasfaze voor verschillende totale drukken uitgezet tegen de temperatuur. Men vindt voor het systeem C-O tussen 700 en 1200 °K een sterke temperatuuraf hankelijkheid.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

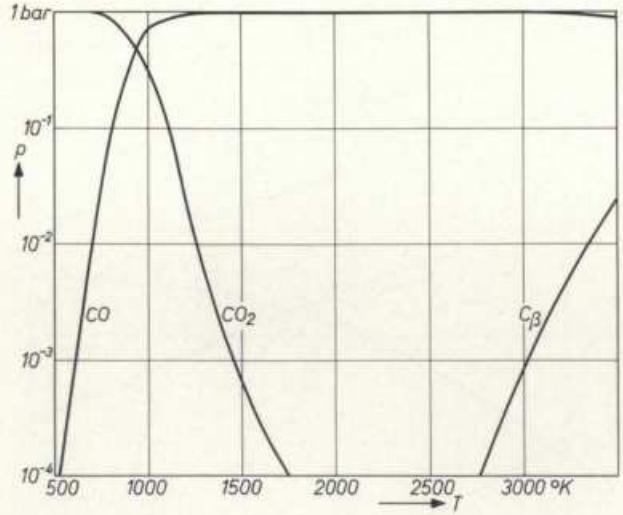


Fig. 7. Gassamenstelling in het systeem C-O als functie van de temperatuur voor een totale druk van 1 bar.

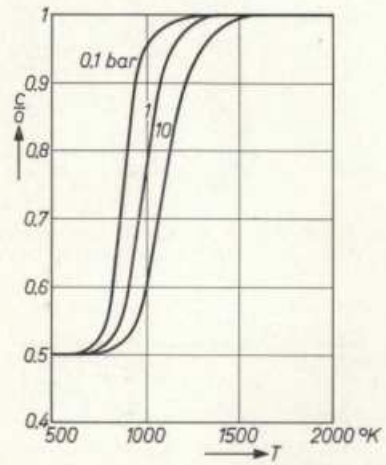


Fig. 8. De oplosbaarheid van koolstof in het systeem C-O, uitgedrukt in de verhouding C/O, als functie van de temperatuur voor enige totale drukken.

In dit temperatuurgebied zou een gas dat bij hoge temperatuur verzadigd is met koolstof (in evenwicht is met vaste koolstof) naar lagere temperatuur gevoerd koolstof afstaan. Er zou dus een koolstoftransport van „heet" naar „koud" moeten optreden. In werkelijkheid treedt dit echter niet op. De CO-omzetting is dus geblokkeerd. Deze remming treedt niet op in het analoge systeem C-S, zodat de uitkomsten van de berekeningen voor dit systeem van praktisch belang blijken te zijn.

Voor het systeem C-S werd in de gasfaze de aanwezigheid aangenomen van de molecuulsoorten C_1, C_2, C_3, S_1, S_2, CS en CS_2 (*fig. 9*)[11]. Als uitkomst van de berekening geeft *fig. 10* de oplosbaarheid van koolstof in de gasfaze voor verschillende drukken als functie van de temperatuur. Volgens deze uitkomst zou bij temperaturen rond 2000 °C een koolstoftransport via deze gasfaze van een „heet" naar een „koud" substraat kunnen plaatsvinden. Het genoemde temperatuurgebied is daarbij, zoals reeds eerder vermeld, het traject waar de vorming van pyrolytisch grafiet optreedt.

Als voorbeeld van de berekening van de invloed van een derde component kan de berekening van het systeem C-O-S dienen. In het gas werd hierbij de aanwezigheid aangenomen van de molecuulsoorten C_1, C_2, C_3, CO, CO_2, S_1, S_2, CS, CS_2, COS, SO, SO_2, SO_3, O_1 en O_2 [11]. In *fig. 11* zijn voor een totale druk van 1 bar en voor een verhouding S/O = 1 de berekende partiële drukken als functie van de temperatuur weergegeven. De in het systeem aanwezige zuurstof is nage-

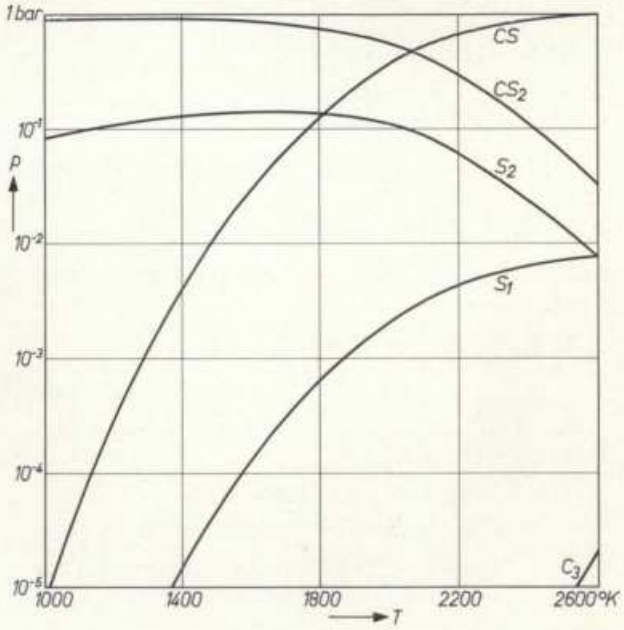


Fig. 9. Gassamenstelling in het systeem C-S als functie van de temperatuur voor een totale druk van 1 bar.

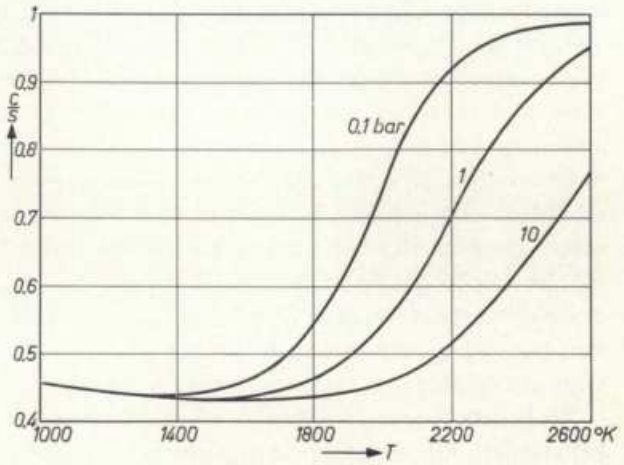


Fig. 10. De oplosbaarheid van koolstof in het systeem C-S, uitgedrukt in de verhouding C/S, als functie van de temperatuur voor enige totale drukken.

[11] R. Kuthe, Interne Mitteilung des Instituts für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig.
[12] R. J. Thorn en G. H. Winslow, J. chem. Phys. **26**, 186, 1957.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Tabel II. Opzet van de berekening van de evenwichtssamenstelling in het systeem C-O boven vaste koolstof.

a) Componenten (n): C, C_β, O_1, O_2, CO, CO_2
$p_{C_\beta} = p_{C_1} + p_{C_2} + p_{C_3}$

b) Fazen (q): vast; gas

c) Reacties (lineair onafhankelijk) (r):

$C \rightleftarrows C_\beta$; $K_1 = p_{C_\beta}$

$2O_1 \rightleftarrows O_2$; $K_2 = p_{O_2}/p_{O1}^2$

$C + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO$; $K_3 = p_{CO}/p_{O_1}^{1/2}$

$C + O_2 \rightleftarrows CO_2$; $K_4 = p_{CO_2}/p_{O_2}$

d) Vrijheidsgraden (f): $f = n - q + 2 - r = 2$

e) Evenwichtsgegevens:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$\log K_1 = +7{,}334 - 31{,}228\ \frac{10^3}{T}$$

$$\log K_2 = -2{,}135 + 25{,}734\ \frac{10^3}{T} - 1{,}420 \log T + 0{,}111 \times 10^3\, T - 0{,}008\ \frac{10^6}{T^2}$$

$$\log K_3 = +6{,}293 + 5{,}548\ \frac{10^3}{T} - 0{,}448 \log T - 0{,}059 \times 10^3\, T + 0{,}024\ \frac{10^6}{T^2}$$

$$\log K_4 = +1{,}245 + 20{,}483\ \frac{10^3}{T} - 0{,}357 \log T + 0{,}016 \times 10^3 T + 0{,}005\ \frac{10^6}{T^2}$$

f) Balansvergelijking:

$$p_{tot} = p_{C_\beta} + p_O + p_{O_2} + p_{CO} + p_{CO_2}$$
$$= K_1 + p_{O_2}^{1/2} K_2^{-1/2} + p_{O_2} + p_{O_2}^{1/2} K_3 + p_{O_2} K_4$$
$$= K_1 + p_{O_2}^{1/2}(K_2^{-1/2} + K_3) + p_{O_2}(1 + K_4)$$

noeg volledig in CO-moleculen gebonden. De bijdrage van de moleculen CO_2, COS, SO, SO_2 en SO_3 tot het zuurstofgehalte is verwaarloosbaar. De zwavel komt bij lagere temperaturen hoofdzakelijk in de moleculen CS_2 voor en in geringere mate in S_2. Met stijgende temperatuur neemt het CS-gehalte van het gas toe. Boven 2200 °K is zwavel nagenoeg alleen nog in moleculen CS aanwezig. In *fig. 12* is de oplosbaarheid van koolstof in het systeem bij een totale druk van 1 bar voor verschillende verhoudingen S/O als functie van de temperatuur gegeven. Het blijkt dat bij toenemend zuurstofgehalte van het gas de temperatuurafhankelijkheid van de oplosbaarheid van de koolstof steeds geringer wordt. Een toevoeging van zuurstof aan het systeem is dus voor afscheiding van koolstof steeds ongunstig.

Als laatste voorbeeld willen we nog het systeem C-H behandelen. Alhoewel de praktische bruikbaarheid van dit systeem geen vraag meer was, bleek toch de thermodynamische behandeling geheel nieuwe interessante gezichtspunten op te leveren. In het systeem C-H werd in

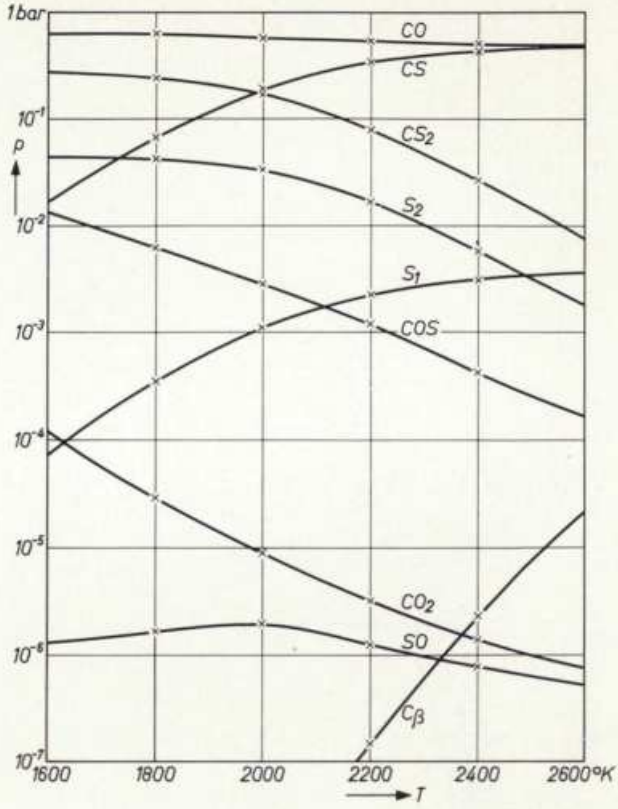


Fig. 11. Gassamenstelling in het systeem C-O-S als functie van de temperatuur voor een totale druk van 1 bar en een verhouding S/O = 1.

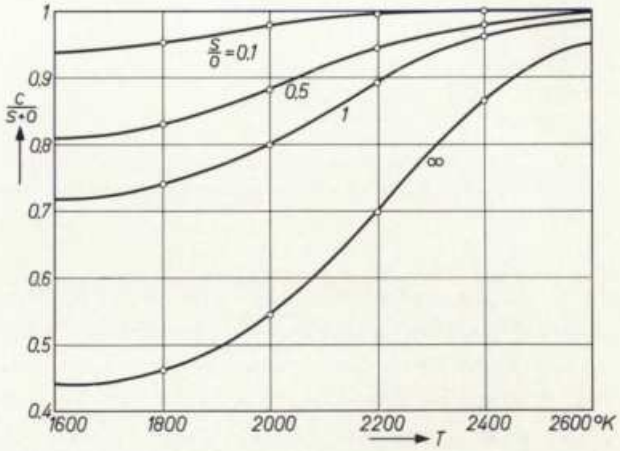


Fig. 12. De oplosbaarheid van koolstof in het systeem C-O-S, uitgedrukt in de verhouding C/(S + O), als functie van de temperatuur voor een totale druk van 1 bar.

het gas de aanwezigheid aangenomen van de molecuulsoorten C_1, C_2, C_3, H_1, H_2, CH, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H, C_2H_2, C_2H_4, H^+, C^+ en elektronen. In *fig. 13* zijn de partiële drukken van de beschouwde molecuulsoorten weergegeven als functie van de temperatuur bij een totale druk van 1 bar. Zoals men in deze door Kuthe [11] samengestelde figuur kan zien, is tot 1500 °K het belangrijkste koolstofdragende molecuul CH_4. Boven 2000 °K begint de C_2H_2-vorming zeer belang-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

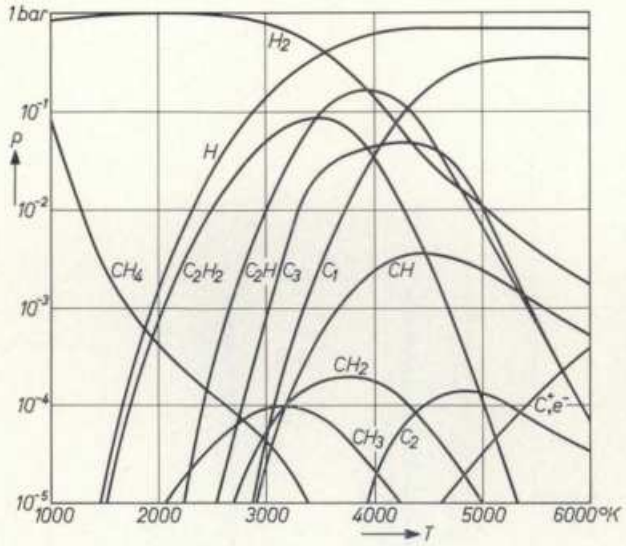


Fig. 13. Gassamenstelling in het systeem C-H als functie van de temperatuur voor een totale druk van 1 bar.

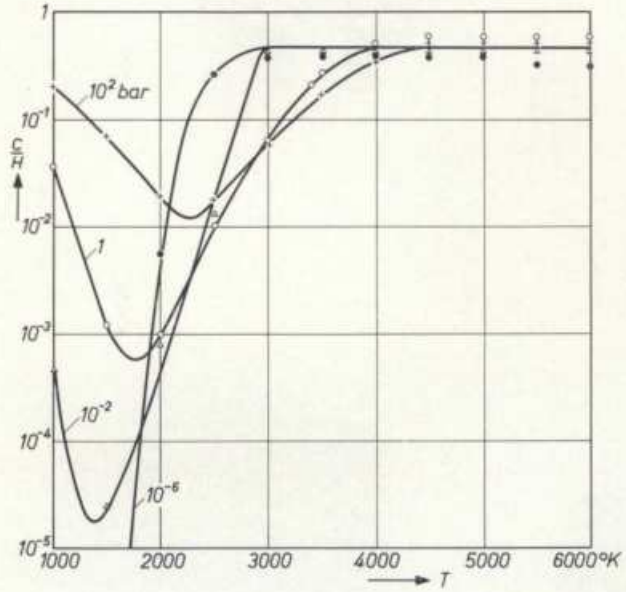


Fig. 14. De oplosbaarheid van koolstof in het systeem C-H, uitgedrukt in de verhouding C/H, als functie van de temperatuur voor verschillende totale drukken en een verhouding $C/H = \frac{1}{2}$ in het homogene gebied.

rijk te worden. De bijdrage van het C_2H-molecuul en van atomaire en moleculaire koolstof tot het koolstofgehalte van het gas wordt pas boven 3000 °K merkbaar. *Fig. 14* geeft de oplosbaarheid van koolstof in het gas als functie van de temperatuur voor verschillende totale drukken. Men ziet dat de oplosbaarheidskrommen een duidelijk minimum vertonen, dat bij toenemende totale druk naar hogere temperatuur verschuift. Indien men nu aanneemt dat alle koolstof uit het gas komend op het substraat wordt afgescheiden, dan is er bij een gegeven druk als functie van de temperatuur een maximum in de afscheidingssnelheid, overeenkomend met het oplosbaarheidsminimum. Men kan een koolstofafscheiding verkrijgen zowel door een gas van „koud" naar „heet" (links van het minimum) te voeren als van „heet" naar „koud" (rechts van het minimum). Een pyrolyse kan men karakteriseren met de temperatuurgradiënt substraat-gas. Men kan van „heetgas-pyrolyse" spreken indien het gas een hogere temperatuur dan het substraat bezit, en de naam „koudgas-pyrolyse" gebruiken voor het geval dat het gas een lagere temperatuur dan het substraat heeft. Beide mogelijkheden zijn in de praktijk nu ook gerealiseerd.

Het grote belang van een berekening van de invloed van een derde component bleek b.v. uit de berekening van het effect van zwaveltoevoeging aan het systeem C-H. Zwaveltoevoeging resulteert in een toeneming van het koolstoftransporterend vermogen van dit gassysteem.

Hierboven is reeds geprobeerd een conclusie te trekken betreffende de snelheid van de koolstofafscheiding uit het gas. Deze kinetiek, die een functie is van de totale gasdruk en van de temperatuur, wordt ook beïnvloed door de specifieke eigenschappen van de koolstofdragende gasmoleculen. Zowel experimenteel als theoretisch zijn de hiermee samenhangende problemen nog zeer weinig onderzocht. Theoretische beschouwingen zijn er alleen voor het gebied van de zeer lage drukken. Bij hoge drukken treedt er behalve groei op het substraat ook kiemvorming en groei van kooldeeltjes in het gas op (roetvorming). In de praktijk van het maken van koollagen werkt men in een drukgebied waar men (zichtbare) roetvorming nog juist vermijdt. Voor de groei van de lagen op het substraat heeft men te beschouwen: de kiemvorming op het substraat, het opnemen in het substraat van kiemen die in de gasfaze ontstaan zijn of het weer oplossen van deze kiemen, en de rekristallisatie van de gevormde lagen. Deze effecten komen vooral tot uiting in het aanvangsstadium van de groei, wat bij kleine variaties, b.v. in het oppervlak van het substraat, tot grote verschillen in de afzetting kan leiden. Na dit aanvangsstadium, waarin de groei zeer onregelmatig kan plaatsvinden, verloopt de diktegroei van de lagen nagenoeg lineair met de tijd.

De techniek van de bereiding

Fig. 15 toont een doorsnede van een oven voor het vervaardigen van pyrolytisch grafiet. In deze oven moet een hoge temperatuur worden bereikt in een volume dat groot genoeg is om het gehele substraat te bevatten dat men wil bedekken met een laag koolstof. Daarom is een verhittingselement van grafiet toegepast in de vorm van een cilinder (*H*) die de gehele werkruimte omvat. De verhitting geschiedt door stroomdoorgang

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

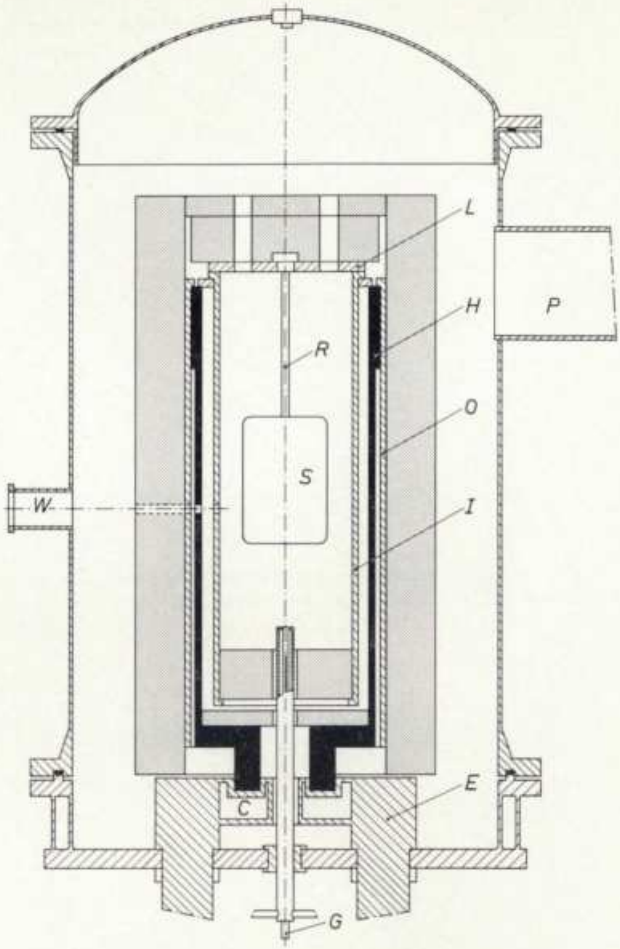


Fig. 15. Doorsnede van een oven voor de bereiding van lagen pyrolytisch grafiet op grote voorwerpen van willekeurige vorm. *H* verhittingselement. *E* elektrodes met kanalen *C* voor waterkoeling. *I* binnenste en *O* buitenste beschermbuis. *L* deksel waaraan het substraat *S* wordt bevestigd door middel van een stang *R*. *G* toevoeropening voor het koolstofhoudende gas. *P* pompopening. *W* venster voor temperatuurmeting door middel van een pyrometer. Grafietvilt, dat als thermische isolatie dient, is lichtgrijs weergegeven.

via in de bodem van de vacuümketel aangebrachte elektrodes (*E*) met waterkoeling (*C*). Het verhittingselement heeft een doorsnede van ongeveer 20 cm en een hoogte van ongeveer 50 cm. In dit verhittingselement is een binnenbuis (*I*) van grafiet geplaatst om koolafzetting op het element te vermijden. Het te bedekken substraat (*S*) wordt door middel van een stang (*R*) aan het deksel (*L*) bevestigd. De buitenbuis (*O*) dient ook weer als bescherming van het verhittingselement. Verscheidene lagen grafietvilt (lichtgrijs in de figuur) zorgen voor de thermische isolatie. Het koolstofhoudende gas wordt via een met water gekoelde pijp (*G*) binnengeleid. De gasresten verlaten de apparatuur via de pompopening (*P*). De temperatuur van het te bedekken voorwerp wordt via de spleet in het verhittingselement en het venster (*W*) in de met water gekoelde wand van de oven door middel van optische pyrometrie gemeten. *Fig. 16* toont de opstelling van de oven.

Voor de bereiding van pyrolytisch grafiet wordt de oven geëvacueerd en dan op 2200 °C gebracht. Hierna wordt een koolstofhoudend gas, b.v. propaan, ingelaten tot de druk in de oven ongeveer 5 torr bedraagt. Deze druk handhaaft men door een bepaalde pompsnelheid (1,5 l/min S.T.P.) in te stellen. De beschreven oven kan zonder gevaar voor verstoppingen langer dan 50 uur continu werken. De afzettingssnelheid onder de genoemde omstandigheden is ca. 0,02 cm/uur, zodat lagen van meer dan 1 cm dik in één proef gemaakt kunnen worden. Voor het handhaven van de hoge temperatuur is 35 à 40 kW vereist. De kroezen in *fig. 17* werden in 18 uur bedekt.

Vooral bij dikke afzettingen worden verschillen in uitzettingscoëfficiënt met het substraat duidelijk hier-

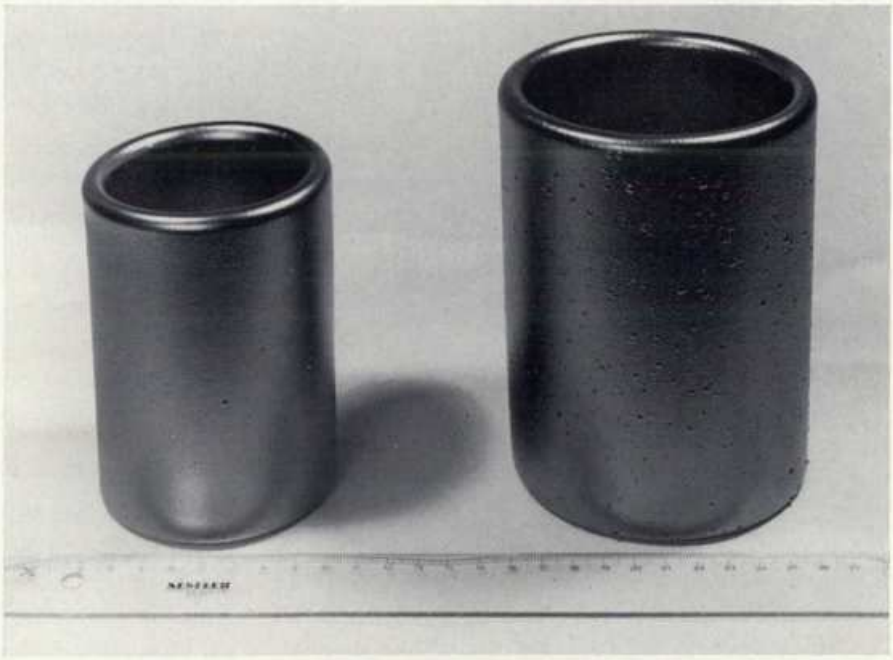


Fig. 17. Koolkroezen welke zowel aan de buitenkant als aan de binnenkant met een homogene pyrolytische grafietlaag bedekt zijn. Totale wanddikte van het pyrolytische grafiet ongeveer 1 cm.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

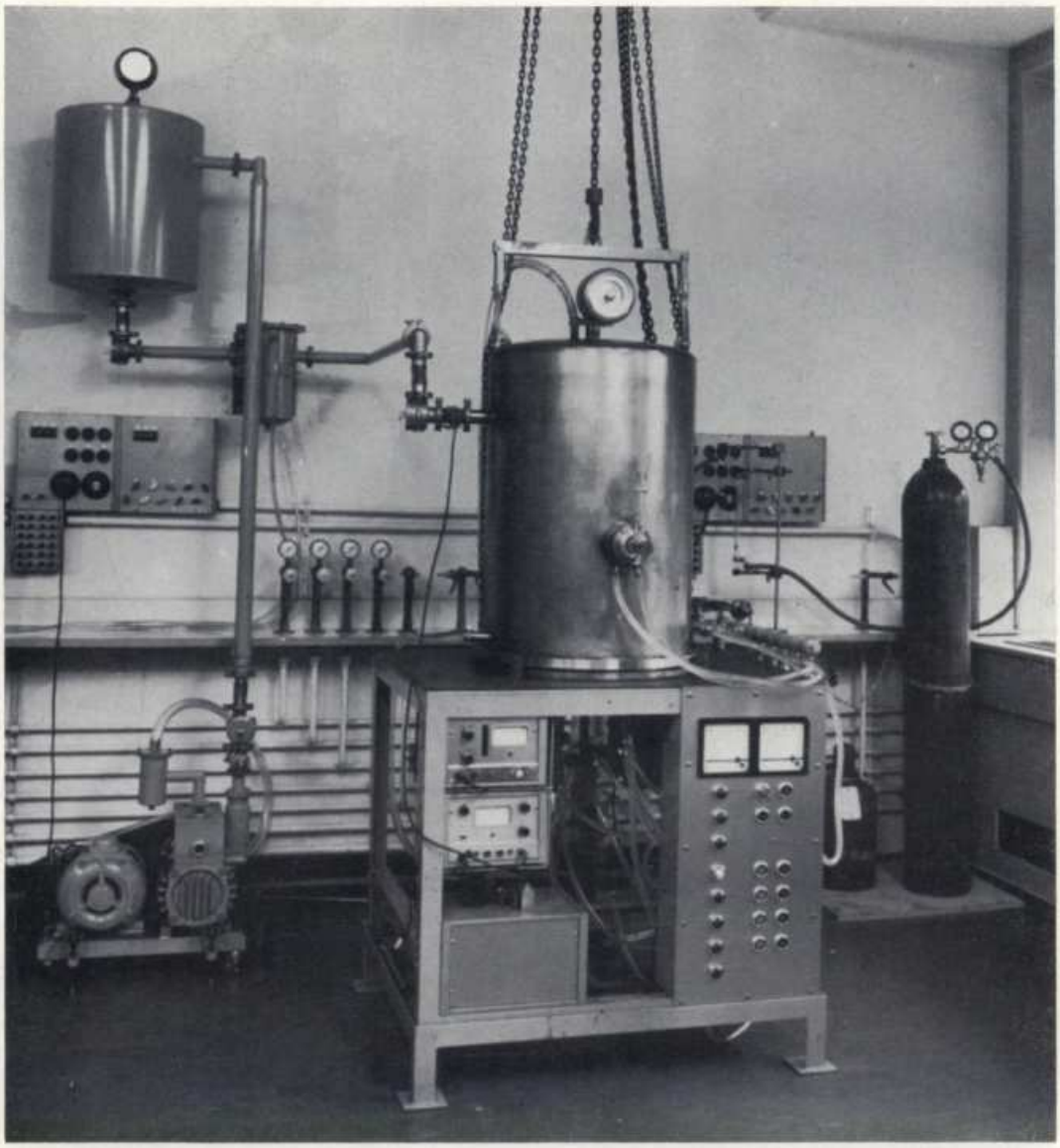


Fig. 16. Opstelling van de oven uit fig. 15. Rechts staat een fles met het koolstofhoudende gas dat in de oven wordt gevoerd, links de pomp waarmee de gasdruk in de oven wordt geregeld. Aan de voorkant van de oven ziet men het venster voor de temperatuurmeting. In de tafel onder de oven bevinden zich de elektrische schakelingen van de Penning-manometers en voor de verhitting van de oven.

aan merkbaar dat bij afkoelen van de afzettingstemperatuur naar kamertemperatuur het pyrolytische grafiet loslaat van het substraat. Dit geeft echter dan ook weer de mogelijkheid voorwerpen te maken die geheel uit pyrolytisch grafiet bestaan (*fig. 18*). Een moeilijkheid bij de bereiding van pyrolytisch grafiet in bovenstaande oven is de vorming van afzettingen op de binnenste beschermingsbuis (*1* in fig. 15). Na het bereiken van een zekere dikte is de laag sterk genoeg om bij afkoelen breuk van deze buis te veroorzaken. Om beschadiging

Fig. 18. Pyrolytische grafietkroes voor kristalgroei van siliciumcarbide. De dikwandige kroes maakt zich na afkoelen tot kamertemperatuur los van het grafietsubstraat ten gevolge van het verschil in uitzettingscoëfficiënt tussen pyrolytisch grafiet en normaal grafiet.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Fig. 19. Enkele voorwerpen van grafiet die zijn bedekt met een laag pyrolytisch grafiet.

van het verhittingselement te voorkomen, is daarom 1,5 cm ruimte tussen deze buis en het element gelaten. De binnenbuis zelf kan men nog beschermen door een laag grafietvilt. Hierop wordt dan wel pyrolytisch grafiet afgezet, maar het kan gemakkelijk door een nieuwe laag vilt vervangen worden. De eerste afzetting in een met vilt beklede oven heeft altijd oneffenheden op het oppervlak, vermoedelijk veroorzaakt door nieuwe kiemvorming ten gevolge van afzetting van fijne kooldeeltjes. Is het vilt eenmaal bedekt met een laagje pyrolytisch grafiet, dan heeft men hier geen last meer van. Het verschil is duidelijk te zien aan de twee kroezen in fig. 17. De grote kroes werd gemaakt in een oven die juist was bekleed met vilt, terwijl de kleine kroes in een daarop volgende proef gemaakt werd. *Fig. 19* toont nog enkele andere voorwerpen van grafiet die in onze oven met pyrolytisch grafiet werden bedekt.

Toepassingen

Een aantal voordelen van pyrolytisch grafiet ten opzichte van normaal grafiet komen tot uiting bij het gebruik als smeltkroesmateriaal. De thermische geleiding parallel aan de wand van de kroes is groot, loodrecht op de wand is ze klein. De temperatuurgradiënten in zulk een kroes zijn daarom kleiner dan in een kroes van normaal grafiet. Wordt daarbij de kroes door directe stroomdoorgang verhit, dan is de thermische geleiding loodrecht op de wand voldoende klein voor een effectieve thermische isolatie. Om deze reden is het ook aan te bevelen buisovens van grafiet in pyrolytisch grafiet uit te voeren. De thermische eigenschappen van pyrolytisch grafiet en de anisotropie van de elektrische geleiding zijn ook gunstig voor het gebruik als stralingsscherm bij inductieverwarming. Bij inductieverwarming kan men echter het grootste voordeel van de anisotropie van de thermische geleiding trekken door dikwandige pyrolytische grafietkroezen te verhitten met een laagfrequente inductiestroom (< 10 kHz).

Vanwege het feit dat men pyrolytisch grafiet met een zeer grote zuiverheid kan bereiden, vervangt dit het normale grafiet op zeer vele punten in de halfgeleidertechnologie (kroezen, mallen, enz.).

Het wordt om dezelfde reden gebruikt als elektrodemateriaal in de spectrochemie en vanwege zijn chemische resistentie als elektrodemateriaal in de elektroanalytische chemie. Het is te verwachten dat een toenemende bekendheid van pyrolytisch grafiet het aantal toepassingen nog in sterke mate zal doen toenemen.

Samenvatting. De bij temperaturen boven 2000 °C uit een koolstofhoudend gas op substraten afgescheiden koolstoflagen hebben een duidelijk georiënteerde grafietachtige structuur. Men noemt deze soort koolstof *pyrolytisch grafiet*. De anisotropie van de eigenschappen van deze afzettingen en de versterkte chemische inertie ten opzichte van normaal grafiet verruimen het toepassingsgebied van koolstof in het wetenschappelijk onderzoek en de techniek. In het artikel wordt eerst een vergelijking gegeven van pyrolytisch grafiet met het ideale grafietkristal. Door rekristalliseren van pyrolytisch grafiet onder druk kan men een stuk grafiet verkrijgen dat het ideale kristal benadert. Na een thermodynamische beschouwing van de transporteigenschappen van enige gassystemen voor koolstof worden de afscheidingsvoorwaarden van pyrolytisch grafiet onderzocht. Een praktische bereidingswijze wordt beschreven en een aantal toepassingen worden opgesomd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

De smoorejecteur, een nieuw element voor het bereiken van zeer lage temperaturen

In de laatste jaren is de behoefte aan continue produktie van koude bij temperaturen tussen 2 en 4 °K en van vloeibaar helium snel toegenomen. In het bijzonder vormt de ontwikkeling op het gebied van rekenmachines, kryogene geheugens, masers, supergeleiders e.d. een uitdaging aan de „koudeproducenten" om vloeibaar helium en koude in dit temperatuurgebied zo eenvoudig en effectief mogelijk te produceren.

Sinds de tijd dat men zich is gaan interesseren voor het vloeibaar maken van gassen heeft het Joule-Kelvin-proces een dominante rol gespeeld. Dit is in feite nog steeds het enige proces dat voor continue koudeproduktie bij temperaturen van enkele °K van praktisch belang is. Bij dit proces doorloopt het gas een cyclus waarbij het door een smoorkraan expandeert van hoge naar lage druk. Hierbij koelt het af, vooropgesteld dat het zich beneden de zg. inversietemperatuur bevindt. De Joule-Kelvin-cyclus is geschetst in *fig. 1*. Het fluïdum stroomt, na compressie bij kamertemperatuur door de compressor C, onder de hoge druk p_1 door voorkoelers P en warmtewisselaars H naar de smoorkraan E. Na de smoorkraan stroomt het gas onder de lage druk p_2 door de warmtewisselaars terug naar de compressor. De voorkoelers koelen het gas tot beneden de inversietemperatuur, en in de warmtewisselaars wordt het gas vóór de smoorkraan steeds verder voorgekoeld door het reeds gesmoorde fluïdum. In V wordt vloeistof afgescheiden; deze kan men verdampen (koudeproduktie) of aftappen (liquefactie).

Inherent aan deze cyclus is dat de druk p_s aan de zuigkant van de compressor gelijk is aan p_2 of, ten gevolge van de stromingsweerstand in de warmtewisselaars, nog lager. Nu neemt de dampdruk van helium snel af met de temperatuur, zodat de vereiste zuigdruk zeer veel lager wordt als men bij lagere temperaturen vloeibaar helium wil produceren (*fig. 2a*).

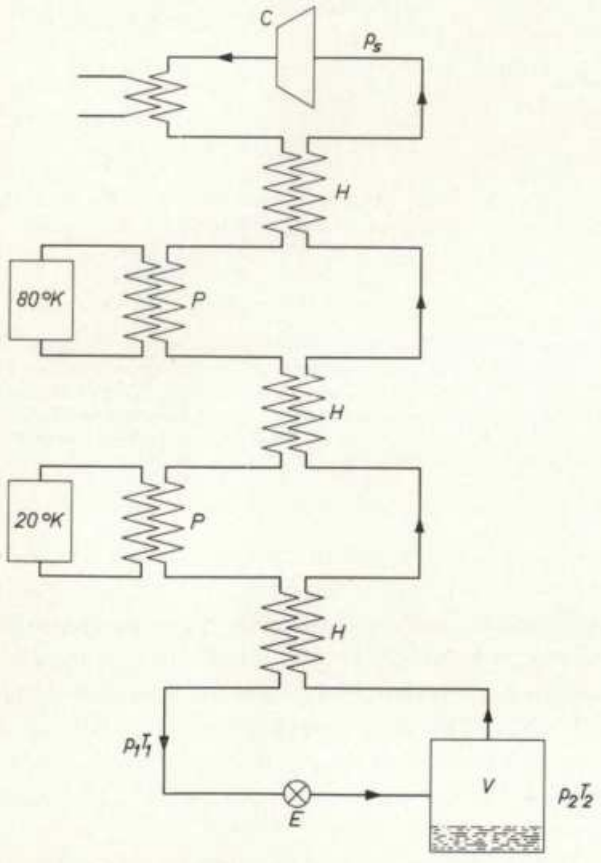


Fig. 1. De conventionele Joule-Kelvin-cyclus. De compressor C zorgt voor een drukverschil $p_1 - p_2$ over de smoorkraan E. Het gas, mits beneden de inversietemperatuur, koelt af bij het smoren en condenseert in V. P voorkoelers. H warmtewisselaars. De zuigdruk p_s van de compressor is ongeveer gelijk aan p_2.

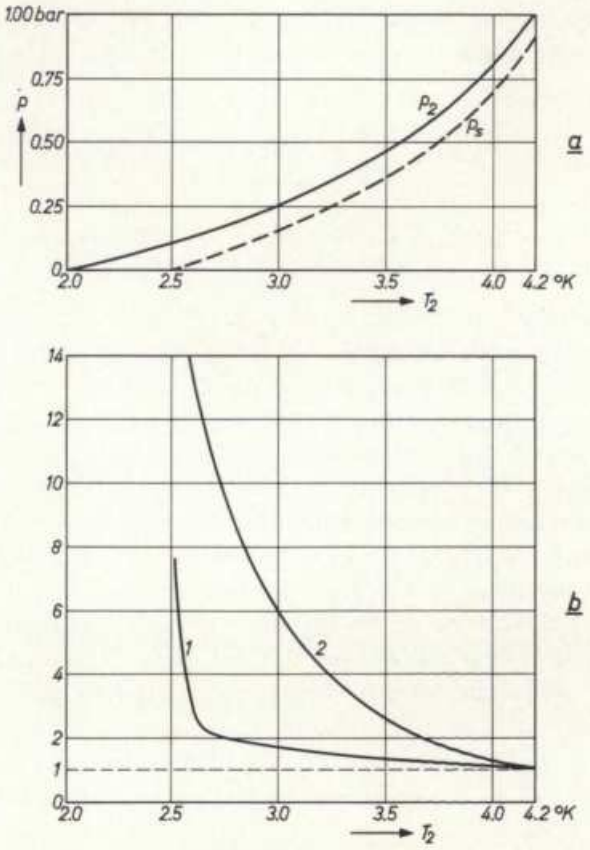


Fig. 2. *a*) De dampspanningslijn van helium, d.i. de druk p_2 als functie van T_2 als zich in V (fig. 1) vloeistof bevindt; p_s zuigdruk van de compressor in fig. 1. Aangenomen is dat het drukverval $p_2 - p_s$ over de warmtewisselaars steeds 0,1 bar is. *b*) Vermogen (curve *1*) en afmetingen (curve *2*) van de compressor als functie van de gewenste temperatuur T_2 in V, vergeleken met de waarden bij 4,2 °K.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Combineert men dit met het feit dat een compressor voor een bepaald debiet des te groter moet zijn naarmate de zuigdruk lager is, terwijl ook het vereiste mechanische vermogen toeneemt met afnemende zuigdruk, dan wordt het begrijpelijk (zie fig. 2*b*) dat bij temperaturen van 3,5 °K of lager de vereiste afmetingen van de compressor buitensporig worden. De compressor die men nodig heeft om een gegeven koelvermogen te bereiken, is bij 2,5 °K 10 maal zo groot als bij 4,2 °K!

Bij een onderzoek in dit laboratorium is het nu mogelijk gebleken met een eenvoudige modificatie van de Joule-Kelvin-cyclus een oplossing voor dit probleem te geven. Het kernelement van deze modificatie is een onderdeel dat wij de *smoorejecteur* hebben genoemd.

We merken eerst op dat het conventionele smoorproces eigenlijk een zeer weinig efficiënt proces is. Om dit te zien, stelle men zich voor dat het smoren plaatsvindt door een kleine opening (*fig. 3*). De hoogwaardige energie die het gas heeft ten gevolge van de hoge druk p_1 wordt dan eerst omgezet in gerichte kinetische energie (een „straal"). Deze gerichte kinetische energie wordt echter niet als arbeid gebruikt of afgevoerd, maar gedissipeerd (omgezet in ongerichte kinetische energie, warmte). De afkoeling die het gas bij de expansie ondervindt, wordt daarbij voor het grootste

Fig. 3. Ter toelichting van het smoorproces.

gedeelte teniet gedaan, en alleen dank zij bepaalde specifieke eigenschappen van het gas blijft er beneden de inversietemperatuur een koude-effect over. Het grote voordeel van de smoorkraan echter is de grote eenvoud. Dit in tegenstelling met de isentropische expansie, die in principe veel effectiever is, maar waarvoor een expansiemachine met bewegende delen vereist is. (Voor een ideaal gas heeft het smoorproces geen koude-effect, de isentropische expansie wel.)

Het idee van de smoorejecteur is nu, de genoemde gerichte kinetische energie, die tot nu toe verkwist wordt, te gebruiken om met straalwerking zuigvermogen te creëren, zoals ook geschiedt bij de waterstraalpomp. Dit zuigvermogen kan benut worden om met gebruik van een zelfde compressor tot een lagere temperatuur te komen.

De gemodificeerde cyclus en de smoorejecteur zijn geschetst in *fig. 4* en *5*. Een deel van het fluïdum in het vat V wordt via een smoorkraan E' naar een tweede vat V' geleid. Aan dit vat V' wordt nu gepompt door de smoorejecteur, waardoor in V' een veel lagere druk

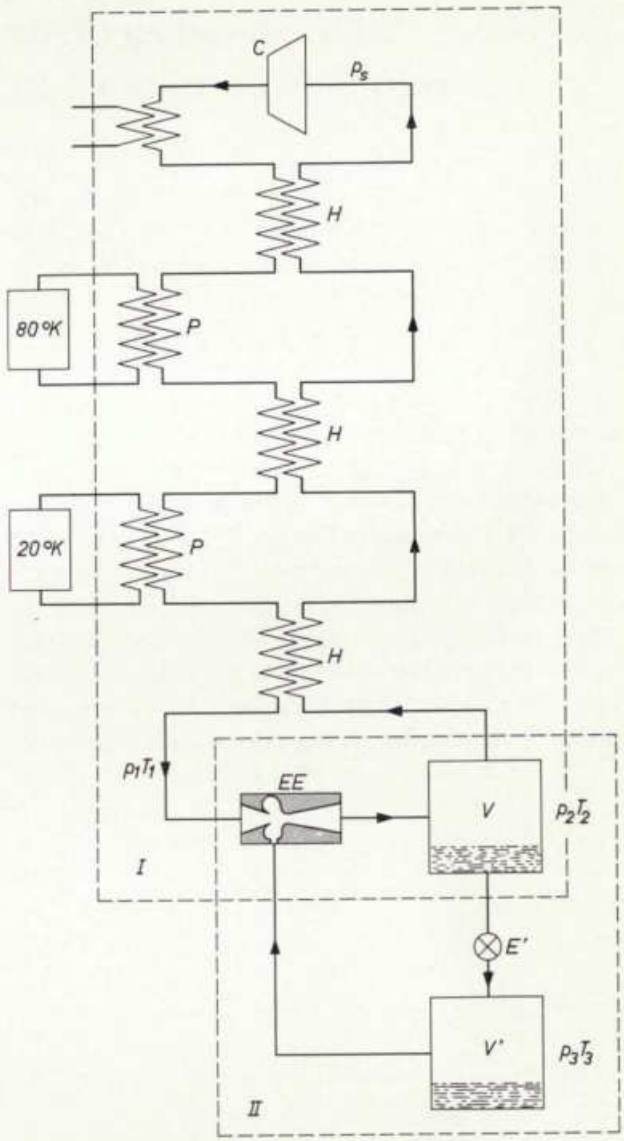


Fig. 4. De gemodificeerde Joule-Kelvin-cyclus. Behalve de hoofdcyclus *I* is er een nevencyclus *II*. De smoorejecteur *EE* smoort het fluïdum in de hoofdcyclus en comprimeert tevens het fluïdum in de nevencyclus van p_3 tot p_2. In E' wordt het fluïdum in de nevencyclus gesmoord. De druk p_3 in V' kan nu aanzienlijk lager zijn dan de zuigdruk p_s van de compressor.

p_3 ontstaat dan de druk p_2 in V, zodat ook de temperatuur T_3 veel lager is dan T_2. Hiermee is de zuigdruk p_s van de compressor ontkoppeld van de dampdruk p_3 bij de gewenste lage temperatuur T_3. In de smoorejecteur (fig. 5) onderscheidt men het spuitstuk *1*, het aanzuiggedeelte *2*, de mengzone *3* en de diffusor *4*. De smoorejecteur gedraagt zich dus tegelijk als een smoorkraan (tussen p_1 en p_2) en als een „straalcompressor" (tussen p_3 en p_2).

Het beschreven principe kan men op twee manieren gebruiken:

a) In een machine om continu koude te produceren bij zeer lage temperaturen. Een dergelijke machine heeft een gesloten cyclus: er wordt geen vloeibaar

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

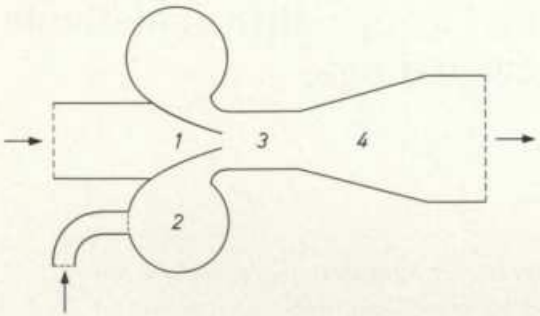


Fig. 5. De smoorejecteur. *1* spuitstuk, *2* aanzuiggedeelte, *3* mengzone, *4* diffusor.

helium afgetapt, en er behoeft geen helium toegevoerd te worden. Bij een proefopstelling heeft men bij een pompzuigdruk van 1 bar een zuigdruk van de smoorejecteur kunnen bewerkstelligen van ongeveer 50 torr, wat overeenkomt met een temperatuur T_3 van 2,3 °K.

b) In een liquefactor. Het vloeibare helium wordt afgetapt, en er moet bij de compressor gasvormig helium aan het systeem worden toegevoerd. Het helium wordt afgetapt bij $p_3 = 1$ bar. De zuigdruk p_2 kan nu 2,5 à 3 bar zijn, zodat bij $p_1 = 20$ bar de compressor slechts een compressieverhouding 20/3 hoeft te hebben in plaats van 20, nodig in de conventionele cyclus. Een heliumliquefactor op deze basis wordt momenteel door Philips op de markt gebracht.

De smoorejecteur kan niet alleen te pas worden gebracht in systemen als geschetst in fig. 4, maar bij alle koelprocessen waarbij een smoorkraan wordt gebruikt, b.v. in processen waar de koude gedeeltelijk door expansiemachines wordt geproduceerd.

Het is nog interessant op te merken dat elk positief effect van de smoorejecteur pure winst betekent: slechter dan een normale smoorkraan kan de ejecteur niet werken. Het onderzoek naar een optimale constructie van de smoorejecteur wordt in dit laboratorium voortgezet.

De voordelen van de smoorejecteur kan men als volgt samenvatten. Een gewenste hoeveelheid koude kan men bij een voorgeschreven temperatuur met een groter rendement en met eenvoudiger middelen (d.w.z. een kleinere compressor) produceren dan alleen met een smoorkraan. De smoorejecteur zelf is een uiterst eenvoudig onderdeel: hij bevat geen bewegende delen en is niet groter dan een lucifersdoosje.

J. A. Rietdijk

Dr. ir. J. A. Rietdijk, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Metallurgische aspecten van de legeer-diffusiemethode uit de transistortechnologie

P. J. W. Jochems en E. Kooi

Het legeer-diffusieprincipe wordt met succes toegepast voor fabricage op grote schaal van germaniumtransistors voor hoge frequenties. Bij het onderzoek naar werkwijzen gebaseerd op dit principe is men op verscheidene interessante, zij het meestal hinderlijke, verschijnselen gestuit. In onderstaand artikel worden enige daarvan besproken; deze zijn het sterkst naar voren getreden toen men wegen trachtte te vinden voor het maken van siliciumtransistors, maar ze spelen evenzeer een rol bij germanium.

Het legeer-diffusieprincipe; p.o.b.-transistors

Bij transistors voor hoge frequenties dient de basis een uiterst dunne laag te zijn. Een van de grondgedachten waarop men een procédé voor het maken van zo'n dunne basislaag kan baseren, is het legeer-diffusieprincipe. In Philips' halfgeleiderfabriek zijn de afgelopen jaren tientallen miljoenen germaniumtransistors gemaakt volgens een dergelijk procédé [1]. Voor siliciumtransistors zijn andere methodes in zwang gekomen, in het bijzonder de zg. planaire techniek [2].

Daar men moet werken met systemen van drie of vier componenten — fazentheoretisch ingewikkelde systemen dus —, stuit men bij onderzoek naar geschikte uitvoeringswijzen op verscheidene interessante metallurgische problemen. In het volgende willen we er daarvan enige de revue laten passeren. Eerst volgt hieronder een korte recapitulatie van het legeer-diffusieprincipe zelf.

In *fig. 1* is schematisch weergegeven op welke wijze men volgens een legeer-diffusieprocédé een germanium-*P-N-P*-transistor kan maken. Op een plaatje *P*-germanium met de voor de collector verlangde soortelijke weerstand, plaatst men een bolletje lood dat gedoteerd is met antimoon en aluminium: van deze twee elementen fungeert het eerste in germanium als donor en het tweede als acceptor. Verhit men het geheel tot ca. 780 °C, dan smelt het loodbolletje en eronder ontstaat in het germaniumplaatje een putje; de grootte daarvan wordt bepaald door de hoeveelheid germanium die bij 780 °C in het looddruppeltje kan oplossen. Daarnaast treedt er diffusie van het antimoon op; bij 780 °C dringt antimoon vrij snel in vast germanium binnen. De diffusie vindt zowel rechtstreeks plaats vanuit het looddruppeltje als via de dampfaze (fig. 1*a*). De opper-

P. J. W. Jochems en drs. E. Kooi, medewerkers van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

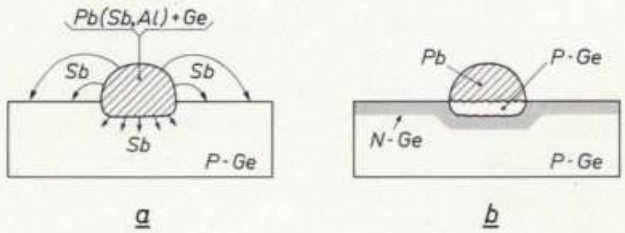


Fig. 1. Schematische voorstelling van het ontstaan van een transistorstructuur (*P-N-P*) onder een bolletje tweevoudig gedoteerd lood op een plaatje germanium. *a*) Het loodbolletje is gesmolten (temperatuur 780 °C) en ligt in een putje, doordat er germanium in is opgelost. Antimoon (donor) diffundeert — deels rechtstreeks, deels via de gasfaze — in het germanium; aluminium (acceptor) doet dit niet.
b) Bij afkoeling zet zich in het putje aluminiumhoudend germanium af (type *P*); dit is de emissor van de transistor. Eronder en eromheen is er een laag sterk met antimoon gedoteerd germanium (type *N*), die als basis kan fungeren.

vlaklaag van het germaniumplaatje wordt daardoor omgezet in *N*-germanium. Men handhaaft de temperatuur van 780 °C zolang als nodig is om deze laag — de toekomstige basis van de transistor — de gewenste dikte te geven. Koelt men weer af, dan zet het opgeloste germanium zich af op de bodem van het putje en stolt het lood. Daar aluminium in vast germanium veel beter oplost dan antimoon, is het afgezette germanium, ondanks de aanwezigheid van antimoon, weer van type *P* (fig. 1*b*). Dankzij de goede oplosbaarheid van aluminium is het daarmee zelfs sterk gedoteerd, zodat het de voor een emissor vereiste eigenschappen heeft.

Omdat de basis van de transistor bij een dergelijk procédé ontstaat door diffusie vanuit een druppel gesmolten metaal — daar dus „uitgestoten" wordt —, spreekt men wel van een „pushed-out base", afgekort: p.o.b., alsmede van p.o.b.-procédés en van p.o.b.-transistors.

Het is duidelijk dat voor een p.o.b.-procédé slechts een beperkt aantal combinaties van stoffen in aanmer-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

king zal komen. De stoffen waarmee men doteert, de stof die deze stoffen „draagt" (hierboven het lood dus) en de halfgeleider (germanium of silicium) moeten voldoen aan een omvangrijk complex van onderling samenhangende eisen. Hieronder zal blijken dat er nog complicaties ontstaan doordat men de bolletjes, ter verhoging van de maximumfrequentie waarbij de transistor werken kan, zo klein mogelijk wil hebben. Verder kunnen er complicaties zijn doordat men, op korte afstand van het bolletje waaronder de transistorconfiguratie moet ontstaan, tegelijkertijd een tweede bolletje moet aanbrengen dat als basiscontact kan fungeren. De behandeling van laatstgenoemde complicatie stellen we uit tot het slothoofdstuk. In de eerstvolgende hoofdstukken beperken we ons derhalve tot verschijnselen die we hebben ontmoet in en om het eerstgenoemde metaalbolletje. We beginnen met het geval dat de halfgeleider silicium is, omdat daar de situatie — althans uit metallurgisch oogpunt — het eenvoudigst is.

Silicium

Gaat men na welke voor het doteren geschikte stoffen goed in silicium oplossen maar er langzaam in diffunderen, en welke slecht oplossen maar snel diffunderen, dan vindt men globaal dat het eerste het geval is met de donors (As, Sb, P, enz.) en het tweede met de acceptors (Al, Ga, enz.). De situatie is dus juist tegengesteld aan die bij germanium. Een p.o.b.-transistor van silicium zal derhalve niet een *P-N-P*-structuur kunnen hebben, maar, mits men van *N*-silicium uitgaat, wel een *N-P-N*-structuur.

Om te bereiken dat het diffusieproces redelijk snel verloopt, moet de temperatuur ten minste 1000 °C bedragen, dus ca. 250° hoger zijn dan bij germanium. Als drager komt hier tin in aanmerking: dit metaal heeft een voldoend lage dampspanning, bij de vereiste werktemperatuur is de oplosbaarheid van Si erin niet te hoog, terwijl het anderzijds, door zijn lage smeltpunt (232 °C), zeer geschikt is om er toevoerdraden aan te bevestigen. (In principe is het zowel bij Ge als bij Si mogelijk geheel zonder drager te werken. Dat is evenwel in het algemeen niet eenvoudiger, en men mist dan o.a. de goede aanhechtingsmogelijkheid voor de toevoerdraden.)

Nu treedt een der genoemde moeilijkheden naar voren: het is zeer moeilijk gedoteerde tinbolletjes met de vereiste kleine diameter (voor 200 MHz kleiner dan 0,1 mm) te maken, die homogeen van samenstelling zijn. Lost men b.v. bij 1200 °C in gesmolten tin ca. 2% gallium en arseen op en koelt men vervolgens snel af tot kamertemperatuur, dan verkrijgt men een stof waarin afzonderlijke kristallen van GaAs voorkomen (*fig. 2*). Daar de GaAs-kristallen wel enkele tientallen microns groot kunnen zijn, is een aldus verkregen stof te enen male ongeschikt om er de vereiste homogene kleine stukjes van te maken.

Soortgelijke moeilijkheden krijgt men met de combinaties Ga-Sb, Al-As en Al-P. De beide laatste combinaties vormen verbindingen die een zeer hoog smeltpunt hebben (boven 1600 °C) en slecht in tin oplossen. Bovendien reageren ze gemakkelijk met waterdamp of zuurstof onder vorming van aluminiumoxide. Dit laatste bemoeilijkt het legeren van silicium met tinbolletjes die een van deze stoffen bevatten, ten zeerste.

De zojuist geschetste moeilijkheden zijn niet geheel onoverkomelijk. Bij de combinatie Al-As kan men o.a. aldus te werk gaan dat men het tin aanvankelijk alleen met arseen doteert. Weliswaar vormen zich ook Sn-As-verbindingen, maar die leveren niet veel moeilijkheden op doordat ze bij betrekkelijk lage temperatuur smelten en zo in het tin oplossen. Een bolletje van dit materiaal brengt men op een siliciumplaatje, verhoogt de temperatuur zover dat het smelt en een putje doet ontstaan,

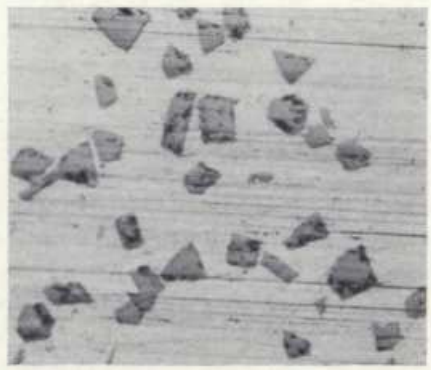


Fig. 2. Slijpplaatje van een stukje gedoteerd tin, verkregen door snel afkoelen van een smelt (1200 °C) die 2% gallium en 2% arseen bevatte [3]. Het materiaal is niet homogeen, maar bevat GaAs-kristallen. Vergroting 100×.

en koelt vervolgens weer af. Dan wordt op het gestolde tindruppeltje het aluminium aangebracht — in de vorm van een suspensie — en wordt de temperatuur opnieuw zover verhoogd dat het tin smelt, zodat er aluminium in kan oplossen, enz. (Deze wijze van doteren met Al werd al eerder toegepast bij de fabricage van Ge-transistors, zie hieronder.)

Een variant hiervan is dat men Al aan het gesmolten tinbolletje toevoert via de gasfaze. Dat kan als de temperatuur hoger is dan 1000 °C. In principe behoeft men slechts wat Al-poeder in de nabijheid van het bolletje te leggen. Bij deze methode is het mogelijk de hoeveelheid Al die in het bolletje belandt, nauwkeurig te doseren. In *fig. 3* vindt men een voorbeeld van een p.o.b.-transistor met *N-P-N*-structuur op basis van silicium.

[1] P. J. W. Jochems, Philips techn. T. **24**, 229, 1962.
[2] Deze is o.a. beschreven in A. Schmitz, Kristalschakelingen, Philips techn. T. **27**, 152-159, 1965/66 (no. 5/6).
[3] Vervaardigd door B. Jansen in dit laboratorium.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

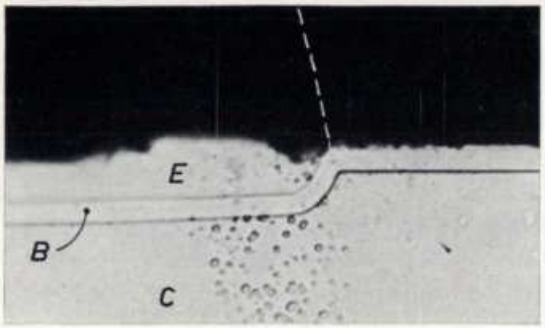


Fig. 3. Slijpplaatje van experimentele *N-P-N*-transistor op silicium, gemaakt door middel van een legeer-diffusieprocédé. Vergroting 550×. *C* collector. *B* basislaag (4,5 μm dik). *E* emissor. Het tinbolletje waaruit de emissor zich heeft afgescheiden, is verwijderd; de rand ervan bevond zich ter plaatse van de witte streeplijn.

Vorming van vaste verbindingen

Men kan bij toepassen van de zojuist geschetste methode de concentraties slechts binnen vrij nauwe grenzen variëren. Daarbuiten stuit men weer op andere hinderlijke verschijnselen. De bestudering daarvan heeft overigens geleid tot een beter inzicht in wat er in het systeem Si-Sn-Al-As eigenlijk gebeurt. De verschijnselen die we ontmoetten, waren de volgende:

1) Wanneer in de gesmolten druppel de Al-concentratie hoger was dan de As-concentratie, was de werking van de bij het stollen ontstane Si-Sn-Al-As-legering als emissor dikwijls slecht; er bleek slechts zeer weinig As in de legering te zijn terechtgekomen, zodat deze niet in voldoende mate van type *N* was.
2) Werd bij gelijkblijvende Al-concentratie een hogere As-concentratie gekozen, dan kwam het vaak voor dat de diffusie van het Al uitbleef, zodat er geen basis ontstond.

De eenvoudigste verklaring voor een en ander is o.i. dat de verbinding AlAs in een Sn-Si-smelt vrij slecht oplost. Het kan natuurlijk gebeuren dat bij verlaging van de temperatuur oververzadiging optreedt en het p.o.b.-proces op de normale wijze verloopt. Vormt zich echter kristallijn AlAs, dan zal, als het Al in overmaat aanwezig is, in de smelt slechts weinig As overblijven. Het silicium dat zich bij het afkoelen afzet, zal dan geen hoog As-gehalte kunnen hebben. Is daarentegen As in overmaat aanwezig, dan wordt bij uitkristalliseren van Al-As de smelt arm aan Al en zal er vrijwel geen Al-diffusie optreden. (Behalve de vorming van vast AlAs kan ook wisselwerking tussen Al en As in de smelt of in het silicium een zekere invloed hebben.)

[4] Ontleend aan M. Hansen en K. Anderko, Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, New York 1958.
[5] Zie het aangehaalde artikel [1].

Germanium

Men kan de vraag stellen of zich bij het legeren van germanium met een gedoteerd bolletje lood, zoals in de inleiding beschreven, niet soortgelijke moeilijkheden voordoen als hierboven voor silicium werden vermeld. Bekijkt men de fazediagrammen van de deelsystemen Pb-Al, Pb-Sb en Al-Sb, dan blijkt dat er zelfs nog meer moeilijkheden te verwachten zijn. Zo lost b.v. aluminium zeer slecht in lood op; bij het smeltpunt (660 °C) nog maar voor 0,1 gewichtsprocent (*fig. 4*). Het is dus moeilijk om kleine bolletjes van met Al en Sb gedoteerd lood te maken. In de praktijk wordt deze moeilijkheid omzeild door uit te gaan van een Pb(Sb)-bolletje en daarmee het germaniumplaatje op de gewone wijze te legeren. Na afkoelen wordt er wat fijn verdeeld Al op het bolletje aangebracht — weer een suspensie — en opnieuw verwarmd; er lost dan wat aluminium in het gesmolten lood op. Bij het afkoelen komt dit aluminium voor het overgrote deel in het germanium terecht, doordat de oplosbaarheid van aluminium in vast germanium zeer groot is. Men verkrijgt daardoor tòch een

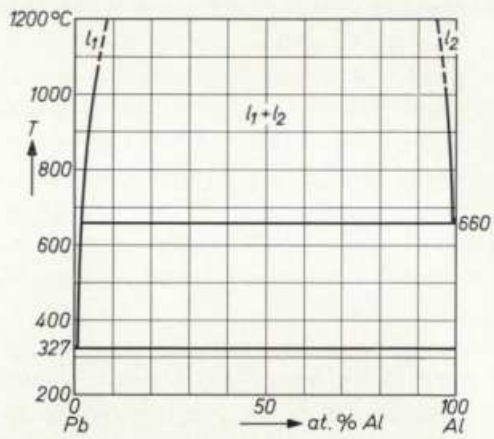


Fig. 4. Fazediagram [4] van het systeem Pb-Al. Aluminium lost uitermate slecht in lood op. Ook gesmolten aluminium ($T > 660$ °C) vermengt zich nauwelijks met gesmolten lood (smeltpunt 327 °C). l_1 gesmolten lood waarin enig aluminium is opgelost; l_2 gesmolten aluminium waarin enig lood is opgelost.

voldoend sterk met Al gedoteerd emissorgebied van type *P*.

Wat eerst een moeilijkheid leek, de geringe oplosbaarheid van Al in Pb, is voor de praktische toepassing van dit procédé zelfs een groot voordeel: het doet er niet toe hoeveel Al men op het loodbolletje aanbrengt, want de hoeveelheid die oplost, wordt uitsluitend bepaald door de temperatuur. Deze hoeveelheid, en dus ook die welke uiteindelijk in het germanium terechtkomt, heeft men dus volkomen in de hand.

In de praktijk is gebleken dat ook het Sb-gehalte van het loodbolletje waarvan men uitgaat, enigszins gevarieerd kan worden, en daardoor dus tevens de basisweerstand van de transistors die men maakt. Wel zijn er aan deze variatiemogelijkheid beperkin-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

gen opgelegd: voert men het Sb-gehalte zo hoog op dat zich vast AlSb vormt, dan liggen, naar hieronder wordt afgeleid, de concentraties van Al en Sb in de smelt vast en is het voordeel in een nadeel verkeerd.

Heeft men bij 700 °C op het germanium een gesmolten loodbolletje dat Sb bevat en waarop zich enig Al bevindt, dan heeft men een systeem met vier componenten — Pb, Sb, Al en Ge — en drie fazen — gesmolten lood (waarin opgelost Ge, Sb en Al), gesmolten aluminium (waarin opgelost enig Pb, Ge en Sb) en verder nog vast Ge. Er kunnen dus nog drie grootheden vrij gekozen worden of, als men de temperatuur en de druk vastlegt, nog één, b.v. het percentage lood in een der vloeibare fazen. Voert men nu de Sb-concentratie van het lood zover op dat zich vast AlSb vormt, dan zijn er vier fazen ontstaan in plaats van drie en liggen bij gegeven temperatuur en druk alle concentraties vast.

Doteert men niet met Sb maar met As, dan treedt een nog veel sterkere beperking in de variatiemogelijkheid van de concentratie op doordat AlAs in vloeibaar lood veel slechter oplost dan AlSb.

Complicaties door het basiscontact

Behalve het bolletje van waaruit het legeer-diffusieproces plaatsvindt dat de gewenste transistorconfiguratie oplevert, moet men op het plaatje germanium of silicium nog een tweede bolletje aanbrengen, vlak daarbij, dat later als basiscontact kan fungeren. Bij silicium leidt dat tot nieuwe moeilijkheden door het vereiste verschil in dotering: bij hoge temperatuur kan een deel van de dotering van het ene bolletje *via de gasfaze* doordringen in het andere.

Alvorens een en ander te behandelen, recapituleren we kort de manier waarop een complete germaniumtransistor gemaakt wordt.

Bij de produktie van germaniumtransistors is het tweede loodbolletje alleen gedoteerd met antimoon, dus *niet* met aluminium. Doordat onder en tussen *beide* bollen antimoon in het germanium diffundeert, ontstaat er een geleidende verbinding van type *N* tussen de tweede bol en de basis van de transistor [5] (*fig. 5*).

Hierboven zagen we dat het eerste bolletje aanvankelijk eveneens alleen met antimoon gedoteerd is en dat het aluminium later wordt toegevoegd. Het proces verloopt dan ook eenvoudig als volgt. Men brengt dicht

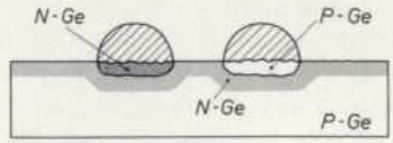


Fig. 5. Schema van germanium-*P*-*N*-*P*-transistor, compleet met basiscontact. Als zodanig fungeert een tweede loodbolletje, dat alleen met antimoon gedoteerd was en waaruit zich in het putje dus *N*-germanium heeft afgescheiden. Dit staat via de *N*-laag van het germaniumplaatje in verbinding met de basis (vgl. fig. 1*b*).

bij elkaar twee *gelijke* Pb(Sb)-bolletjes op het germanium (*fig. 6*), verhit ze tot ca. 600 °C, waarbij ze smelten en er enig germanium in oplost, en koelt vervolgens af tot kamertemperatuur. Daarna wordt een van de bolletjes aangestipt met de eerder genoemde Al-suspensie en er wordt opnieuw verwarmd, nu tot een wat hogere temperatuur, b.v. 780 °C. Na een kwartier wordt weer afgekoeld. Bij deze tweede verhitting vindt in hoofdzaak de Sb-diffusie plaats en bij de daarop volgende afkoeling ontstaat de met Al gedoteerde emissor.

Experimentele siliciumtransistors

Een methode die analoog is met die welke hierboven beschreven is voor germanium, kan men voor het maken van silicium-*N*-*P*-*N*-transistors niet toepassen.

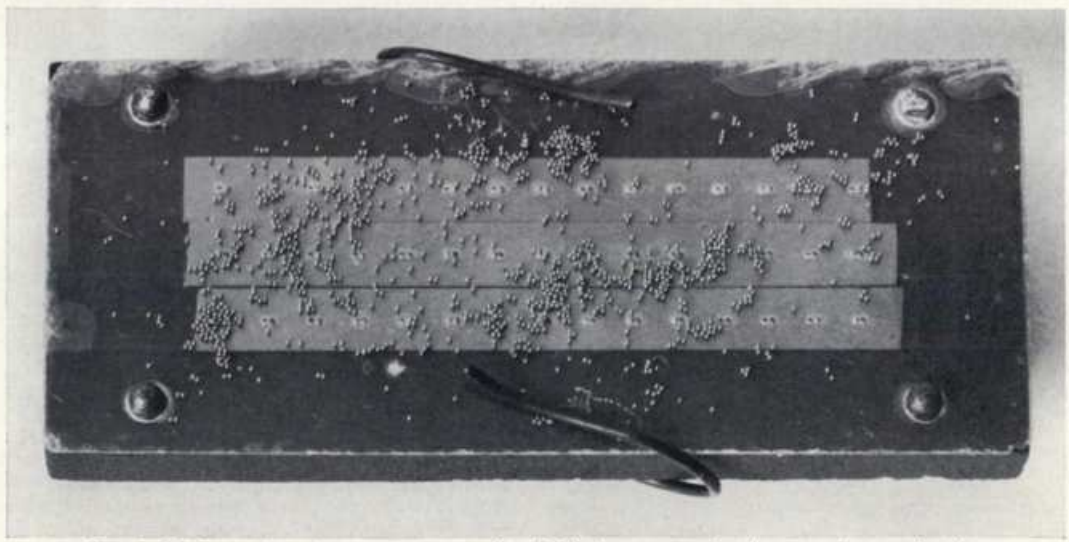


Fig. 6. Mal voor het plaatsen van paren loodbolletjes op een plaatje germanium, gebruikt bij laboratoriumexperimenten. Op een onderlaag van grafiet liggen drie strookjes germanium. Daaroverheen, op zijn plaats gehouden door vier pennen en aangedrukt door twee veren, ligt een plaatje mica waarin paren gaatjes geboord zijn. De loodbolletjes worden over het plaatje geveegd tot alle gaatjes gevuld zijn.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Wel kan men natuurlijk beginnen met twee Sn(Al)-bolletjes, maar als men nadien één ervan met As zou willen doteren, zou dat ook in het andere terechtkomen, doordat As vrij vluchtig is.

Toch kan men, naar wij gevonden hebben, wel met één zelfde materiaal voor beide bolletjes beginnen, maar de gemeenschappelijke dotering moet dan juist de vluchtige zijn. Uiteraard heeft dat zekere consequenties: zo zullen we aanstonds zien dat uit het bolletje waaraan later de tweede dotering wordt toegevoegd, hier niet de transistor ontstaat maar het basiscontact.

De procedure was als volgt. Er werden twee tinbolletjes die 1% As bevatten, bij 1000-1050 °C aangebracht op een siliciumplaatje waarvan eerst een oppervlaklaag met gallium gedoteerd was, zodat deze laag van geleidingstype *P* was geworden (*fig. 7a* en *b*). Na afkoelen werd — net als bij germanium — op één van de bolletjes wat fijn verdeeld Al aangebracht en opnieuw verhit. Als men bij deze tweede verhitting de duur ervan en de temperatuur goed kiest, gebeurt het volgende (fig. 7*c* en *d*). Een deel van het aluminium lost op in het bolletje waarop het werd aangebracht (*1*), maar via de dampfaze komt er nog enig aluminium in het andere bolletje (*2*) terecht. Vanuit beide bolletjes diffundeert aluminium in het silicium en vormt daarin een *P*-laag. Koelt men daarna af, dan komt er tot uiting dat de situatie in beide bolletjes toch wel zeer verschillend is. In bolletje *2* bevindt zich betrekkelijk weinig aluminium, en het silicium dat zich in het putje afzet, wordt, wegens de sterkere dotering met arseen, van type *N*. Het bolletje *2* vormt dus, met het eronder gelegen deel van het siliciumplaatje de *N-P-N*-transistor.

Het andere bolletje kan, na stolling, inderdaad als basiscontact fungeren. Niet alleen staat het via de met gallium gedoteerde oppervlaklaag van het siliciumplaatje in verbinding met de *P*-laag van de transistor, maar het silicium dat zich daar in het putje afzet, is zelf ook van type *P*, zoals vereist wordt. Dit laatste is hieraan te danken dat zich in bolletje *1*, door de grote overmaat aluminium, AlAs vormt, zodat de As-concentratie in de smelt gering is en het uitkristalliserende silicium veel sterker met Al dan met As gedoteerd is — juist andersom als in bolletje *2*.

In de praktijk is gebleken dat aldus gemaakte siliciumtransistors nog een te grote overgangsweerstand tussen de halfgeleider en het tinnen basiscontact vertonen. Dit komt doordat aluminium vrij slecht in silicium oplost, zodat het gelegeerde silicium te zwak gedoteerd wordt. Dit kan worden verholpen door bolletje *1* behalve met aluminium ook nog te doteren met enig borium; dit fungeert in silicium eveneens als acceptor en lost er zeer goed in op. Men kan niet alléén borium gebruiken en het aluminium geheel weglaten, doordat borium in zuiver tin niet goed oplost.

Alles bijeengenomen, kan gezegd worden dat de vele metallurgische aspecten die verbonden zijn aan het maken van halfgeleidende schakelingselementen op germanium en silicium door middel van een legeer-diffusieproces, enerzijds veel moeilijkheden kunnen opleveren — in het bijzonder noopt de kans op de vorming van chemische verbindingen tot grote voorzichtigheid —, maar anderzijds, als men de achtergrond ervan eenmaal kent, soms ook op verrassende wijze ten voordele gebruikt kunnen worden.

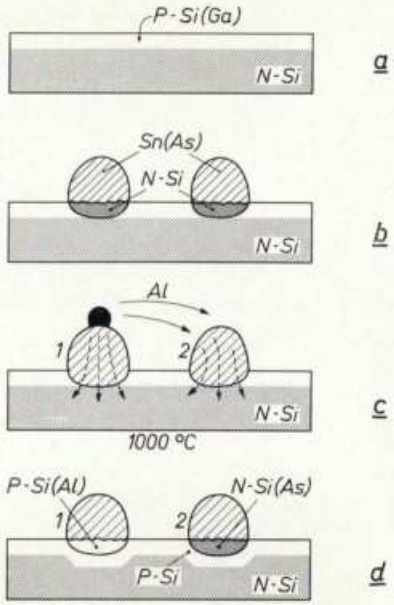


Fig. 7. Schematische voorstelling van een legeer-diffusieprocédé voor het maken van *N-P-N*-transistors van silicium.
a) Een plaatje *N*-silicium wordt door diffusie van gallium voorzien van een oppervlaklaag van type *P*.
b) Er worden twee bolletjes Sn(As) op aangebracht, gesmolten en weer afgekoeld.
c) Op bolletje *1* wordt fijn verdeeld Al aangebracht en verhit tot ca. 1000 °C. Het meeste Al lost op in *1*, een deel ervan dampt over naar *2*. Uit beide bolletjes diffundeert Al in het silicium en vormt eronder een laag van *P*-silicium.
d) Bij afkoelen zet zich in het putje *1* *P*-silicium af; de loodoplossing bevat daar veel Al doch weinig As, doordat zich AlAs heeft gevormd. In putje *2* zet zich *N*-silicium af. Dit wordt de emissor van de transistor.

Samenvatting. Legeer-diffusieprocédé's voor het maken van transistors voor hoge frequenties — industrieel is er jarenlang een met succes toegepast voor de produktie van Ge-transistors — vertonen vele, dikwijls onaangename, metallurgische aspecten. Zo zijn er dikwijls complicaties doordat de dotering die slechts in één der beide metaalbolletjes thuishoort, te vluchtig is. Soms gaan beide doteringen een hoog smeltende verbinding aan (GaAs, GaSb, AlAs, AlP); die met de kleinste concentratie verdwijnt dan vrijwel geheel uit de smelt. Het best kan men uitgaan van enkelvoudig gedoteerde bolletjes. Bij de produktie van *P-N-P*-transistors van germanium smelt men Pb(Sb)-bolletjes op een plaatje Ge, brengt na stolling op één bolletje van ieder paar fijn verdeeld Al aan en smelt opnieuw. Bij silicium kan men hetzelfde procédé volgen, maar nu uitgaande van Sn(As)-bolletjes. Er gaat hierbij enig Al via de damp over naar het andere bolletje en dit vormt eronder, na diffusie, de basis (type *P*). In het eerste bolletje vormt zich AlAs, waardoor de As-concentratie sterk afneemt en het uitkristalliserende Si ook van type *P* wordt; dit bolletje wordt het basiscontact. Men krijgt hier een *N-P-N*-transistor onder het bolletje waarop géén Al is aangebracht.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Stroombegrenzingsschakelingen voor getransistoriseerde voedingsapparaten

R. Gasser en R. Hug

Een van de gebieden van de elektronentechniek waar buizen vrijwel geheel door halfgeleiders zijn verdrongen, is dat van gestabiliseerde voedingsapparaten. De zeer lage inwendige weerstand van deze apparaten heeft het noodzakelijk gemaakt hen te beschermen tegen het afnemen van een te grote stroom. In dit artikel bespreken de auteurs de hiervoor toegepaste schakelingen.

In gestabiliseerde gelijkstroomvoedingsapparaten zijn de buizen thans vrijwel geheel door halfgeleiderelementen verdrongen. Dit heeft geleid tot een beperking van de afmetingen en een verlaging van de prijs. Mede hierdoor breidt het toepassingsgebied van gestabiliseerde voedingsapparaten zich voortdurend uit; zij worden tegenwoordig ook toegepast in gevallen waarin vroeger batterijen of ongestabiliseerde gelijkrichters werden gebruikt.

Aan een gestabiliseerd voedingsapparaat wordt altijd de eis gesteld dat het een zeer kleine inwendige weerstand heeft, met andere woorden dat het een gelijkspanning levert die nauwelijks wordt beïnvloed door variaties van de belastingsstroom. Ook bij netspanningsveranderingen moet de uitgangsspanning vrijwel constant blijven.

Een andere eis is dat de uitgangsspanning onafhankelijk is van de temperatuur. Daar verschillende parameters van halfgeleiders van de temperatuur afhangen, moet bij getransistoriseerde apparaten aan dit punt bijzondere aandacht worden besteed.

Schakeling voor een gestabiliseerd voedingsapparaat

De werking van een gestabiliseerd voedingsapparaat is in dit tijdschrift reeds meermalen besproken [1]. Het principe, in feite dat van een gesloten regelsysteem, kan in herinnering worden gebracht met behulp van *fig. 1*. De ongeregelde spanningsbron (vrijwel altijd een dubbelfazige gelijkrichter), met e.m.k. U_u en inwendige weerstand R_i, wordt via de *regeltransistor* Tr_1 aangesloten op de uitgangsklemmen *a* en *b*. Deze transistor wordt gestuurd door de versterker *A*, die het verschil tussen een fractie *k* van de uitgangsspanning U_l en een vaste referentiespanning U_r versterkt. De regeltransistor fungeert als serieweerstand voor de belasting R_l; de waarde van deze serieweerstand wordt bepaald door de verschilversterker *A*. Het teken van de versterking is zodanig dat door toenemen van U_l de equivalente weerstand van Tr_1 toeneemt. Bij voldoend grote versterking kan op deze wijze de uitgangsspanning doeltreffend worden gestabiliseerd. Dit omvat zowel stabilisatie tegen schommelingen die door de ongeregelde spanning U_u worden veroorzaakt, als tegen die welke het gevolg zijn van veranderingen in de belastingsstroom I_l. Het laatstgenoemde effect wordt vaak *regulatie* genoemd [1].

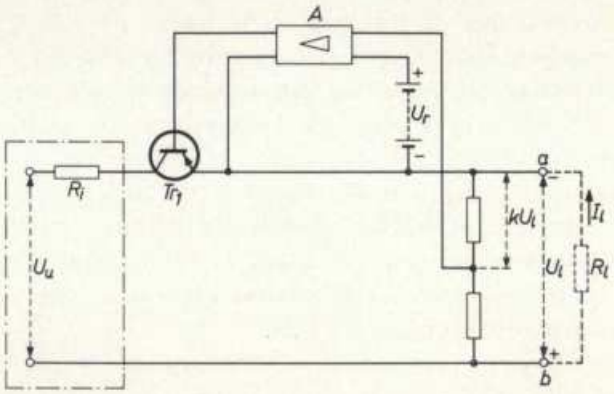


Fig. 1. Vereenvoudigd schema van een gestabiliseerd voedingsapparaat. De ongestabiliseerde spanningsbron met e.m.k. U_u en inwendige weerstand R_i wordt aangesloten op de uitgangsklemmen *a* en *b* via de transistor Tr_1. Laatstgenoemde wordt gestuurd door de versterker *A*, die het verschil tussen een bepaald deel *k* van de uitgangsspanning U_l en een vaste referentiespanning U_r versterkt. R_l belastingsweerstand. I_l belastingsstroom.

Daar de inwendige weerstand van een goed gestabiliseerd voedingsapparaat zeer laag is, gaat er een zeer grote stroom lopen wanneer het toestel met een lage weerstand wordt belast. Hierdoor zouden zowel het voedingsapparaat als de ermee verbonden schakelingen kunnen worden beschadigd. Als beveiliging kan natuurlijk een smeltveiligheid worden gebruikt, maar in veel gevallen treedt een zware overbelasting (of een kortsluiting) zo plotseling op dat een smelt-

R. Gasser en R. Hug, medewerkers van Philips A.G. Zürich.

[1] Zie b.v. G. Klein en J. J. Zaalberg van Zelst, Combinaties van buizen en transistors in een gestabiliseerde gelijkspanningsbron van 2000 V, Philips techn. T. **25**, 93-103, 1963; G. Klein en J. J. Zaalberg van Zelst, Instrumentele elektronica, Philips Technische Bibliotheek 1966.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

veiligheid te traag is om beschadiging van de apparatuur te voorkomen. Daarom worden voedingsapparaten voorzien van elektronische schakelingen, die voorkomen dat de stroom een bepaalde grens overschrijdt. Deze schakelingen functioneren zo snel dat geen enkel onderdeel kan worden beschadigd. De uitvoering van deze stroombegrenzingsschakelingen is het onderwerp van dit artikel.

Verschillende beveiligingsmethodes

Voor het doen werken van een stroombegrenzingsschakeling moet men beschikken over een indicatie van de grootte van de belastingsstroom. Deze indicatie kan worden verschaft door een kleine weerstand R_p in serie met de belasting op te nemen (*fig. 2*). De spanning over R_p stuurt de beveiligingsschakeling P. Wanneer deze spanning een bepaalde waarde overschrijdt, levert P een signaal aan een van de trappen van de versterker A. Deze beïnvloedt dan de regeltransistor zodanig dat de gewenste beveiliging wordt verkregen. Beveiligingsschakelingen als hier bedoeld, kunnen op verschillende manieren functioneren. Wij zullen ons hier bezig houden met enkele van de meest gebruikelijke methodes.

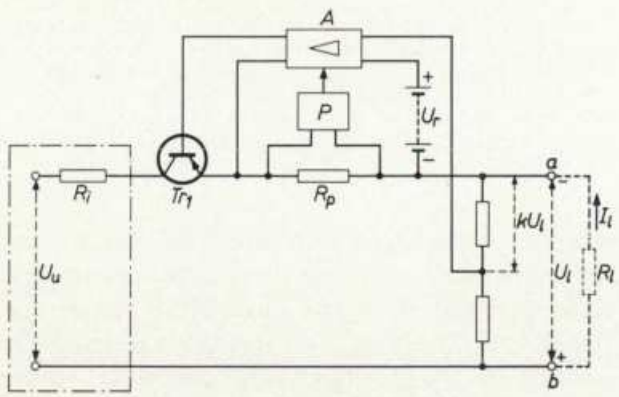


Fig. 2. Ter bescherming van het apparaat tegen overbelasting wordt een beveiligingsschakeling P aangebracht. Deze schakeling wordt gestuurd door de spanning over de weerstand R_p, die in serie staat met de belasting. P levert een signaalspanning aan een van de trappen van de versterker A, zodanig dat de gewenste beveiliging tegen overbelasting wordt verkregen.

Beveiliging door blokkering

Volgens de eerste methode wordt bij het overschrijden van een bepaalde waarde I_{lm} van de belastingsstroom I_l de regeltransistor geblokkeerd; de uitgangsspanning U_l valt van de nominale waarde U_{ln} naar nul, evenals de stroom. Dit wordt weergegeven in *fig. 3*, de spanning-stroomkarakteristiek van een ideaal gestabiliseerd voedingsapparaat voorzien van het bovengenoemde beveiligingssysteem. In de regel is de schakeling zodanig dat de blokkering pas wordt

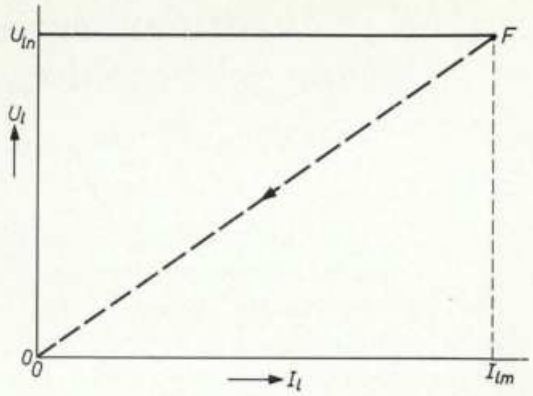


Fig. 3. Spanning-stroomkarakteristiek van een gestabiliseerd voedingsapparaat met blokkeerbeveiliging. U_l uitgangsspanning met nominale waarde U_{ln}. I_l uitgangsstroom met maximale waarde I_{lm}. Als de maximale belasting wordt overschreden (punt F), wordt het apparaat geblokkeerd (stippellijn).

opgeheven nadat een bepaalde knop is ingedrukt, of na uit- en inschakelen van het apparaat. Wanneer de overbelasting dan nog niet is opgeheven, begint het blokkeringsproces opnieuw.

Op deze wijze kan men met een eenvoudige schakeling een zeer doeltreffende beveiliging verkrijgen. Aan deze methode kleven evenwel enkele bezwaren. Vaak beschouwt men het als onaanvaardbaar dat een zeer kortstondige, sterke stroomimpuls, zoals die welke optreedt wanneer een capacitieve belasting wordt aangesloten, het voedingsapparaat blokkeert. Dit nadeel kan voor een deel worden opgeheven door in het blokkeringsproces een zekere vertraging te introduceren.

Een ander nadeel, waarvoor een vertraging geen oplossing biedt, is de onmogelijkheid om met behulp van het voedingsapparaat de oorzaak van een overbelasting vast te stellen; het apparaat „weigert" eenvoudig op een te lage belastingsweerstand spanning te leveren.

Stroombegrenzing

Bovengenoemde bezwaren treden niet op wanneer men een beveiligingsmethode toepast waarbij in geval van een daling van de belastingsweerstand beneden de laagst toelaatbare waarde (U_{ln}/I_{lm}) het apparaat niet wordt geblokkeerd maar de spanning zover daalt dat de stroom op de waarde I_{lm} wordt gehouden (*fig. 4*). Bij dit systeem ontstaat echter een ander probleem. Bij het dalen van de uitgangsspanning stijgt de spanning over de regeltransistor. De energiedissipatie in deze transistor kan dan een waarde bereiken welke die bij maximale belasting van het voedingsapparaat (punt F) ver te boven gaat; bij kortsluiting van de klemmen ($U_l = 0$) wordt vrijwel het gehele nominale vermogen in de regeltransistor gedissipeerd. Hiermee moet men rekening houden bij het ontwerpen van het apparaat: het kan noodzakelijk zijn twee of meer transistors

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

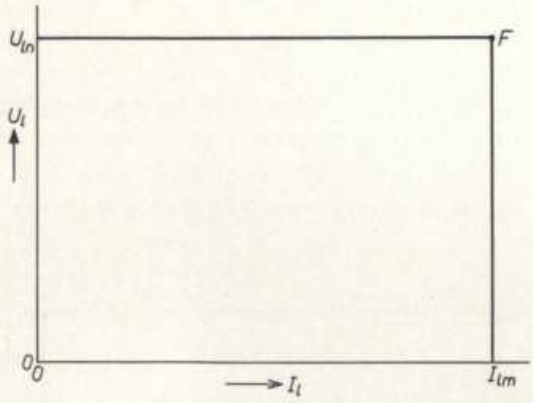


Fig. 4. Beveiliging door een stroombegrenzingsschakeling. Bij het bereiken van de maximale belasting (punt F) wordt de stroom niet groter dan I_{lm}. Dit gaat echter gepaard met een groot energieverlies in de regeltransistor.

parallel te schakelen, en eventueel kunnen grote koelvinnen nodig zijn. Hierdoor kunnen de afmetingen van het apparaat aanzienlijk toenemen.

Energiebegrenzing in de regeltransistor

Overbelasting van de regeltransistor wordt voorkomen door gebruik te maken van een systeem waarbij een daling van de uitgangsspanning gepaard gaat met een zodanige stroomdaling dat de energiedissipatie in de regeltransistor constant blijft. Het verband tussen spanning en stroom wordt dan gegeven door een lijn zoals getekend is in *fig. 5*. Men behoeft nu geen rekening te houden met extra-energieverliezen in de regeltransistor; als het voedingsapparaat overbelast wordt (of zelfs kortgesloten), blijft de dissipatie in deze transistor gelijk aan de waarde bij maximale belasting (punt F). Doordat nu voor de koeling geen speciale maatregelen behoeven te worden genomen, is de ontwerper in staat de afmetingen van het apparaat te beperken. De prijs die hiervoor betaald moet worden, is echter een ingewikkelder schakeling. Een ander bezwaar van dit systeem is dat bij begin en einde van een overbelasting van het voedingsapparaat sprongen optreden in de spanning en de stroom. Dit blijkt uit *fig. 6*. Als de belastingsstroom maximaal is (punt F), is een kleine daling van de belastingsweerstand voldoende om spanning en stroom met een sprong te doen dalen tot de met punt B corresponderende waarden. Een verdere vermindering van de belastingsweerstand gaat gepaard met een regelmatige daling van spanning en stroom totdat het kortsluitpunt C bereikt is. Neemt de belastingsweerstand weer toe, dan nemen spanning en stroom toe tot punt D, waar weer een sprong optreedt, en wel tot het punt E.

De bovengenoemde spanningssprongen kunnen zeer hinderlijk zijn. Het is ook mogelijk de schakeling zodanig uit te voeren dat spannings- en stroomsprongen niet optreden. Blijkbaar moet de spanning-stroomkarakteristiek dan een vorm hebben zoals in *fig. 7* is weergegeven: de rechte die F met de oorsprong verbindt, mag de kromme FC niet snijden. Een karakteristiek als deze kan echter alleen worden gerealiseerd in apparaten met een betrekkelijk laag rendement. Men kan aantonen dat in dat geval het rendement (de verhouding van het aan de belasting geleverde vermogen en het door de ongeregelde spanningsbron geleverde vermogen) lager is dan 50%.

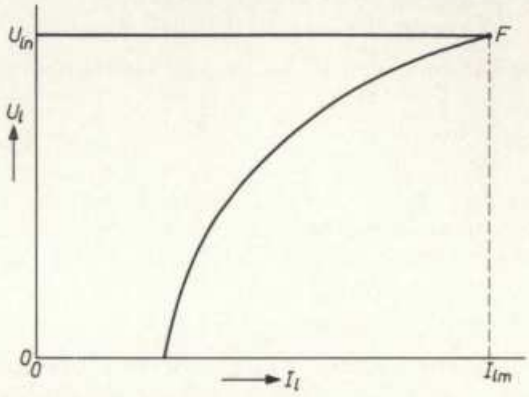


Fig. 5. Beveiliging door een schakeling die het energieverlies in de regeltransistor op een constante waarde houdt.

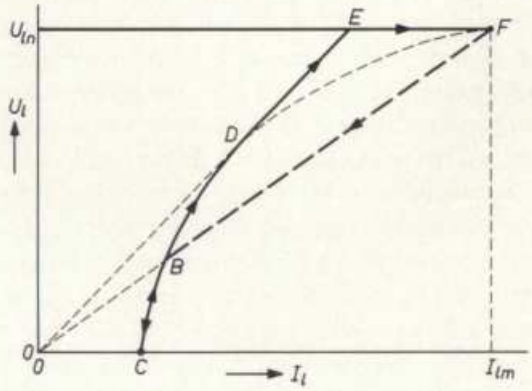


Fig. 6. Bij een systeem met constant energieverlies springt het werkpunt bij het doorlopen van de karakteristiek van F naar B en van D naar E. C is het kortsluitpunt.

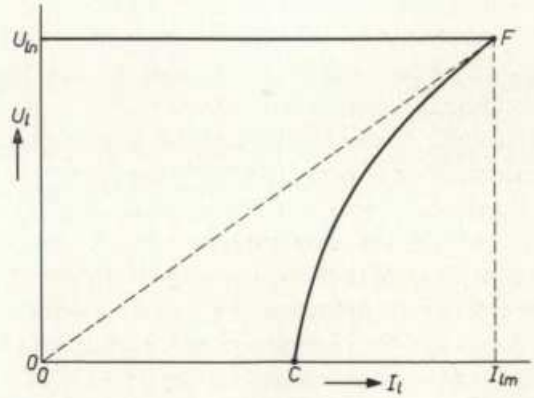


Fig. 7. Karakteristiek van een beveiligingssysteem waarbij geen sprong optreedt in spanning en stroom.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Als wij het constante energieverlies in de regeltransistor Tr_1 aanduiden met P_{tr}, kan de vergelijking voor kromme FC in fig. 7 als volgt geschreven worden (zie ook fig. 2):

$$U_l = U_u - \frac{P_{tr}}{I_l} - I_l(R_i + R_p).$$

De helling van deze kromme in het punt F bedraagt:

$$\left(\frac{dU_l}{dI_l}\right)_F = \frac{(P_{tr})_F}{I_{lm}^2} - (R_i + R_p),$$

waarin $(P_{tr})_F$ het energieverlies in de transistor bij volle belasting is. Stelt men deze helling gelijk aan of groter dan U_{ln}/I_{lm}, dan vindt men voor het energieverlies de voorwaarde:

$$(P_{tr})_F \geqq U_{ln} I_{lm} + I_{lm}^2(R_i + R_p).$$

Het rendement bij volle belasting van het voedingsapparaat is:

$$\eta = \frac{U_{ln} I_{lm}}{U_{ln} I_{lm} + (P_{tr})_F + I_{lm}^2(R_i + R_p)} \leqq \frac{1}{2\left(1 + \frac{R_i + R_p}{R_{ln}}\right)},$$

waarin $R_{ln} = U_{ln}/I_{lm}$. Blijkbaar is η altijd kleiner dan $\frac{1}{2}$. Deze lage waarde van η blijft gehandhaafd wanneer het voedingsapparaat niet vol belast is. Het rendement is dan gelijk aan U_{ln}/U_u.

Gecombineerde methodes

De voor- en nadelen van de beschreven beveiligingsmethodes hebben ertoe geleid dat men ook schakelingen is gaan toepassen waarin verschillende systemen zijn gecombineerd. De karakteristiek van een dergelijke schakeling, die bestaat uit een stroombegrenzingssysteem en een blokkeersysteem, wordt weergegeven door *fig. 8*. Bij een continu afnemende belastingsweerstand wordt de stroom eerst begrensd tot de maximaal toelaatbare waarde I_{lm}. Zoals hierboven is uiteengezet, neemt nu het energieverlies in de regeltransistor toe. De toeneming is in dit geval echter beperkt; als de uitgangsspanning met een bepaald bedrag ΔU_l is afgenomen, wordt het voedingsapparaat geblokkeerd.

Een andere gecombineerde beveiligingsmethode bestaat uit een stroombegrenzingssysteem en een systeem met constant energieverlies in de regeltransistor. De desbetreffende karakteristiek ziet men in *fig. 9*. Ofschoon met de beveiligingsmethodes van fig. 8 en 9 de energiedissipatie in de regeltransistor kan stijgen boven de waarde bij vol belaste toestand van het voedingsapparaat, is dit extra-energieverlies beperkt, waardoor de te treffen voorzieningen voor de koeling minder uitgebreid zijn dan bij een zuiver stroombegrenzingssysteem.

Ten slotte vermelden wij nog dat men een beveiligingsschakeling ook zodanig kan uitvoeren dat een karakteristiek wordt verkregen zoals in *fig. 10* is geschetst. Na het overschrijden van de maximale belasting (punt F) nemen spanning en stroom af volgens een lijn die ligt tussen die voor de systemen met constante stroom en met constant energieverlies. In dit geval neemt eveneens het energieverlies in de regeltransistor toe, maar ook hier is de toeneming minder dan bij een zuiver stroombegrenzingssysteem.

Afgezien van de beveiliging van de voedingsbron en de hierop aangesloten apparatuur, bezitten schakelingen met een beveiliging volgens de constantestroommethode (fig. 4) nog een belangrijk voordeel. Doordat voedingsapparaten met *spanningsstabilisatie* een zeer lage inwendige weerstand hebben, kan men een grote uitgangsstroom niet verkrijgen door een

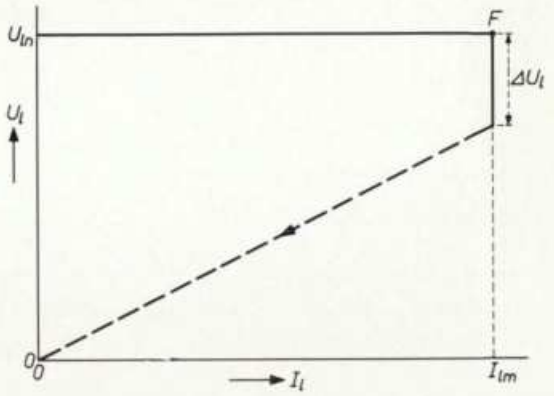


Fig. 8. Karakteristiek van een gecombineerd systeem. Als de maximale belasting (punt F) bereikt is, daalt eerst de spanning bij constant blijvende stroom. Is de spanning met een bepaald bedrag ΔU_l gedaald, dan wordt het apparaat geblokkeerd.

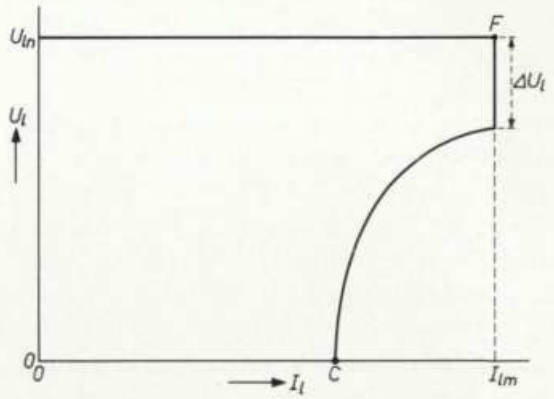


Fig. 9. Combinatie van een systeem met constante stroom en een systeem met constant energieverlies.

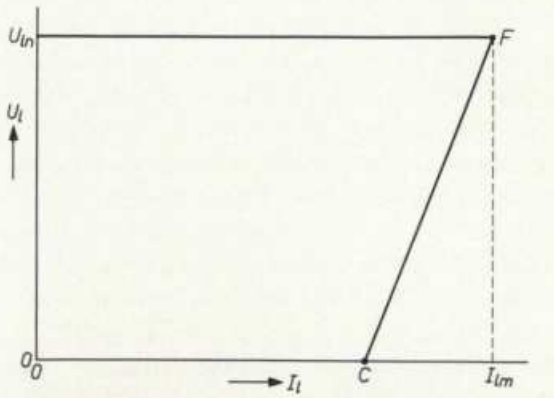


Fig. 10. Beveiliging door een schakeling waarvan de karakteristiek ligt tussen die van het systeem met constante stroom en die van het systeem met constant energieverlies.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

aantal van deze apparaten parallel te schakelen. Geringe verschillen in de uitgangsspanning zouden namelijk een ongelijkmatige verdeling van de belastingsstroom over de voedingsapparaten doen ontstaan. Het kan zelfs voorkomen dat de stroom in een of meer van de apparaten in de verkeerde richting vloeit. Wanneer echter de voedingsapparaten constante-*stroom*-bronnen vormen, kunnen dergelijke bezwaren tegen parallelschakeling van enkele apparaten niet worden aangevoerd; de totale belastingsstroom wordt dan gelijkmatig over de apparaten verdeeld.

Voorbeelden van beveiligingsschakelingen

Bovenstaande algemene opmerkingen zullen nu worden toegelicht aan de hand van een korte bespreking van twee beveiligingssystemen die in Philips voedingsapparaten worden toegepast.

Combinatie van stroombegrenzings- en blokkeringssysteem

In *fig. 11* is een schakelschema van het Philips voedingsapparaat PE 4870 weergegeven. *Fig. 12* toont een foto van dit toestel met verwijderde kap. De uitgangsspanning is regelbaar tussen 0,5 en 60 V. De regeltransistor wordt weer aangeduid met Tr_1. In plaats van een enkele transistor is een cascadeschakeling van drie transistors $Tr_{1...3}$ toegepast. De reden hiervoor is dat zulk een schakeling een grotere steilheid bezit dan Tr_1 alleen, wat een betere regulatie van de uitgangsspanning oplevert bij schommelingen in de belastingsstroom. De voedingsspanning voor deze schakeling wordt geleverd door de (niet gestabiliseerde) hulpgelijkrichter V_1.

De regelversterker A is een tweetrapsverschilversterker (transistors $Tr_{4...7}$). Hij wordt gevoed door een tweede (gestabiliseerde) hulpgelijkrichter V_2. De referentiespanning U_r wordt gevormd door de spanning over de serieschakeling van de zenerdiode Z en de diodes D_1 en D_2, welke laatste dienen voor compensatie van de door temperatuurschommelingen veroorzaakte variaties van de zenerspanning.

De beveiligingsschakeling P bevat twee transistors Tr_8 en Tr_9, een diode D_3, alsmede enkele weerstanden en condensatoren. Normaliter is Tr_8 niet-geleidend.

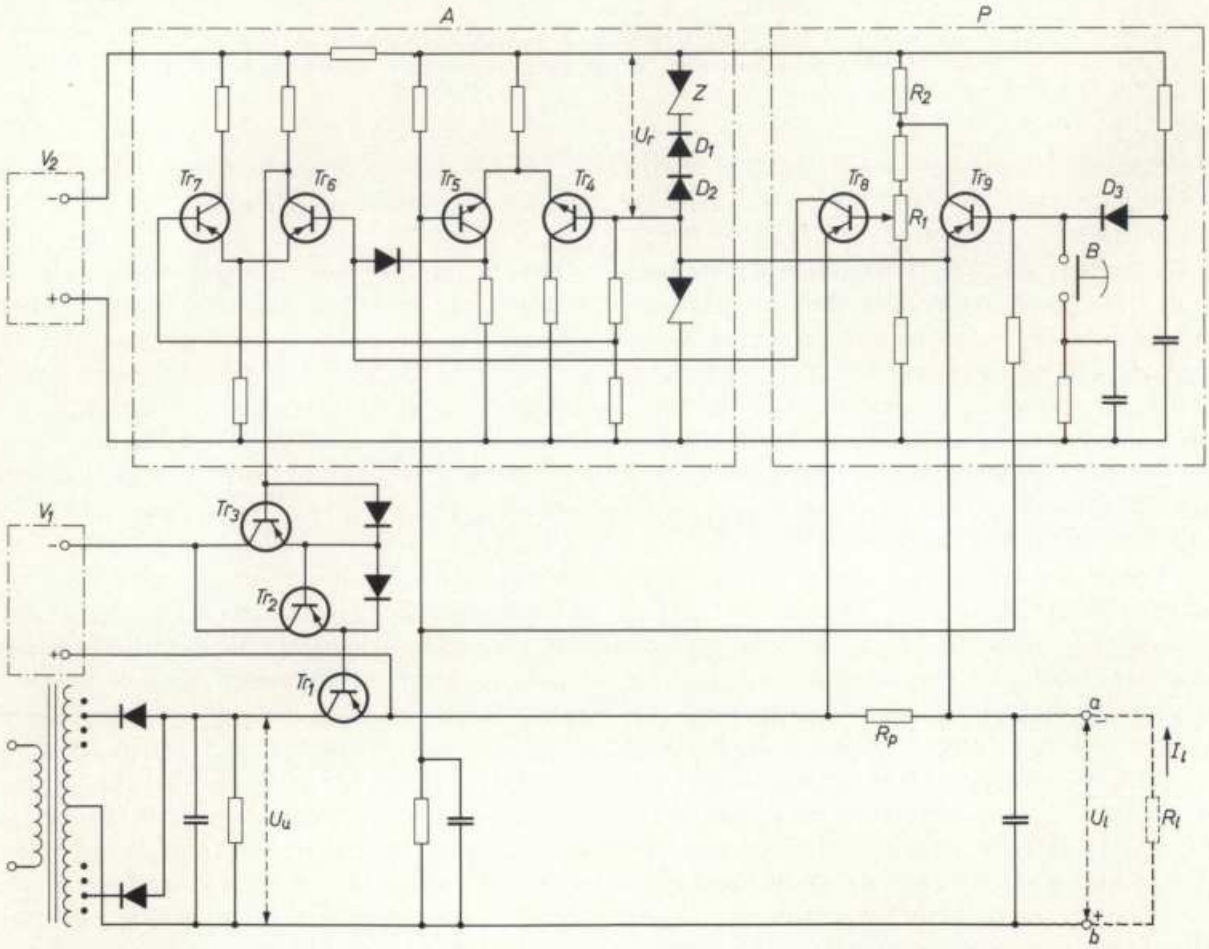


Fig. 11. Vereenvoudigd schakelschema van het Philips voedingsapparaat PE 4870. *A* verschilversterker. *P* beveiligingsschakeling, die werkt volgens het gecombineerde systeem van fig. 8. De blokkering van het apparaat kan worden opgeheven door de knop *B* in te drukken. V_1 en V_2 hulpspanningsbronnen (afzonderlijke gelijkrichters); de laatstgenoemde is zelf gestabiliseerd.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

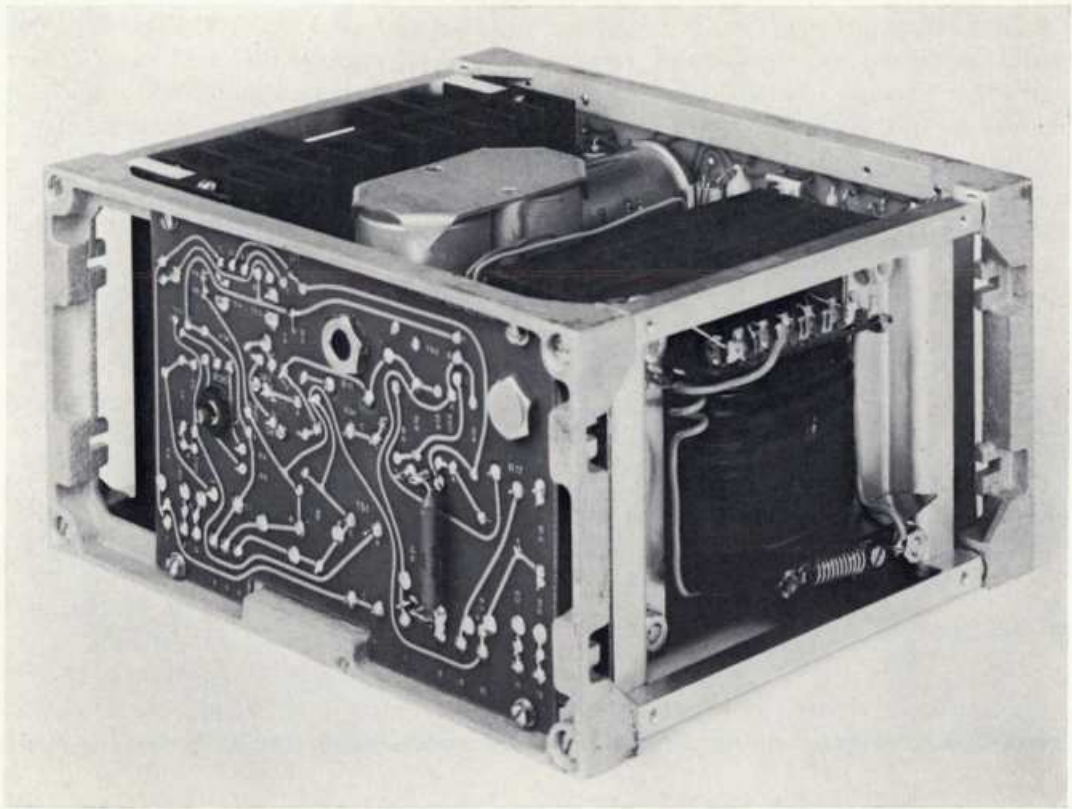


Fig. 12. Het Philips voedingsapparaat PE 4870 met verwijderde kap. De koelvinnen van de regeltransistors zijn achterin zichtbaar. De spanning is instelbaar van 0,5 tot 60 V; de nominale stroom is 1 A.

Als echter de uitgangsstroom een bepaalde waarde overschrijdt, begint in deze transistor stroom te vloeien als gevolg van de stijging van de spanning over R_p. De collector van Tr_8 is verbonden met de basis van de transistor Tr_6 in de versterker. Op deze wijze wordt de transistor Tr_1 gestuurd en een verdere stijging van de uitgangsstroom voorkomen. De stroomsterkte waarbij deze stroomstabilisatie plaatsvindt, kan door middel van potentiometer R_1 worden ingesteld tussen 10% en 110% van de nominale uitgangsstroom van het voedingsapparaat. Daar dus de beveiliging op een zeer kleine stroom kan worden ingesteld, kunnen ook tamelijk gevoelige schakelingen (b.v. transistorschakelingen) worden beveiligd.

Wanneer de uitgangsspanning tot een bepaalde waarde is gedaald, begint de transistor Tr_9 te geleiden. De hierdoor optredende daling van de spanning over R_2 veroorzaakt een verdere daling van de stroom in Tr_8. Dit leidt tot daling van de uitgangsstroom wat een verdere daling van de spanning op R_p meebrengt. Op deze wijze ontstaat een lawine-effect, dat resulteert in het blokkeren van het apparaat. De blokkering kan worden opgeheven door de knop B in te drukken, waardoor Tr_9 even in de niet-stroomvoerende toestand wordt gebracht. Hetzelfde kan worden bereikt door het apparaat uit en in te schakelen.

Combinatie van een stroombegrenzingssysteem en een systeem met constant energieverlies

Het beveiligingsapparaat dat nu beschreven zal worden (type PE 4891), kan als aanvulling worden geleverd bij het Philips voedingsapparaat PE 4868 (spanning 0,5...30 V, stroom 3 A). Het schakelschema is getekend in *fig. 13*, samen met een deel van de schakeling van het genoemde voedingsapparaat.

In dit apparaat zijn twee parallel geschakelde regeltransistors Tr_1 en Tr_2 en twee serieweerstanden R_p en R_{p2} toegepast. Het stroombegrenzingsproces wordt tot stand gebracht door de transistor Tr_3 op vrijwel dezelfde wijze als in het reeds eerder beschreven apparaat. De regeling op constant energieverlies in de regeltransistors wordt bewerkstelligd door de diodes D_1 en D_2. De stroom in de eerste diode is evenredig met de collector-emissorspanning van Tr_1 en Tr_2, terwijl de stroom in D_2 (afkomstig van de collectorstroom van de transistor Tr_4) evenredig is met de uitgangsstroom. Daar de karakteristieken van halfgeleiderdiodes in een bepaald gebied een logaritmische vorm hebben, is de spanning over de in serie geschakelde diodes evenredig met het produkt van spanning en stroom van de regeltransistors, dat wil zeggen met de hierin gedissipeerde energie.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

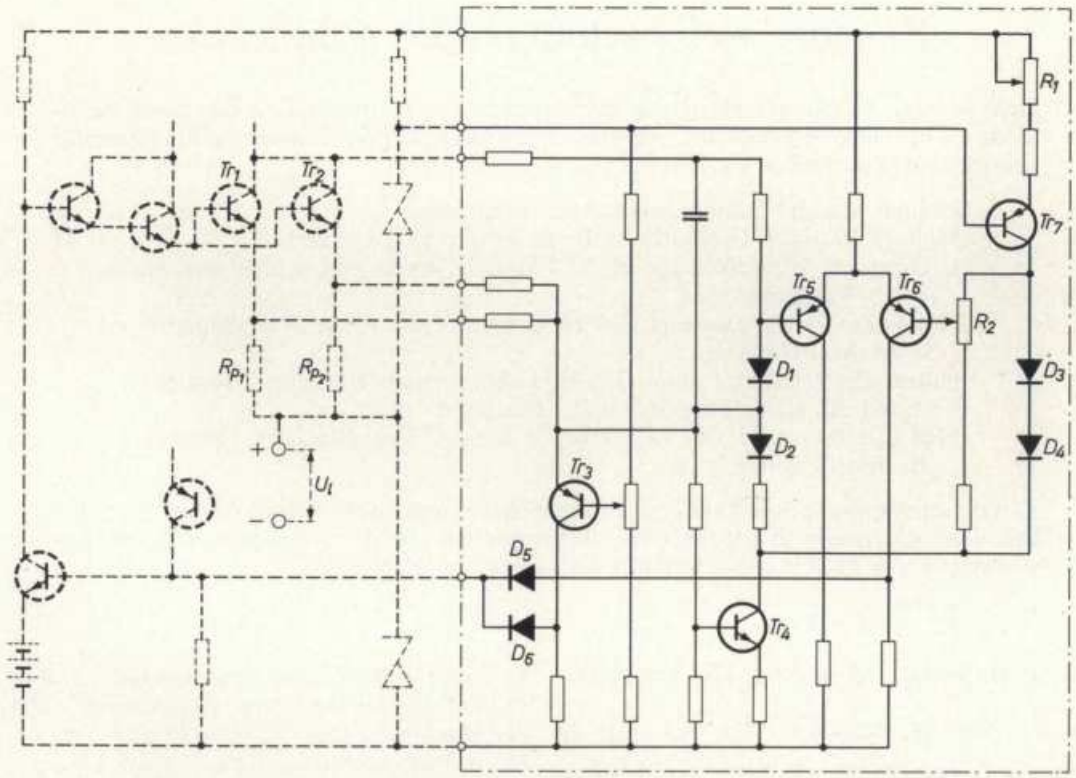


Fig. 13. Schakelschema van het Philips beveiligingsapparaat PE 4891, te zamen met een deel van de schakeling van het Philips voedingsapparaat PE 4868, waarbij het als extra-onderdeel kan worden geleverd. De schakeling werkt volgens het systeem dat in fig. 9 is weergegeven (constante stroom, gecombineerd met constant energieverlies). Stroombegrenzing wordt verkregen door middel van de transistor Tr_3. Het systeem met constant energieverlies wordt gestuurd door de stromen in de diodes D_1 en D_2 met logaritmische karakteristiek.

De temperatuurafhankelijkheid van de diodes D_1 en D_2 wordt gecompenseerd door middel van nog twee diodes D_3 en D_4 en een verschilversterker met de transistors Tr_5 en Tr_6. Als grote temperatuurschommelingen kunnen optreden, moeten deze onderdelen in een thermostaat worden geplaatst. Is het voedingsapparaat niet belast, dan wordt de stroom door D_2 op nul gebracht met behulp van Tr_7 en R_1, terwijl tegelijkertijd Tr_6 met behulp van R_2 wordt afgeknepen. Als de totale spanning over D_1 en D_2 een bepaalde waarde overschrijdt, wordt Tr_5 afgeknepen en begint Tr_6 te geleiden, waardoor via de diode D_5 een spanning ontstaat aan de uitgangstrap van de regelversterker. Daar de diode D_6 thans wordt afgeknepen, wordt verder functioneren van de stroombegrenzingstransistor Tr_3 voorkomen en wordt de belastingsstroom verminderd tot een waarde die een constant energieverlies in de regeltransistor geeft. *Fig. 14* geeft de verkregen spanning-stroomkarakteristiek weer. Deze is van het type dat in fig. 9 werd besproken als combinatie van een stroombegrenzingssysteem en een systeem met constant energieverlies.

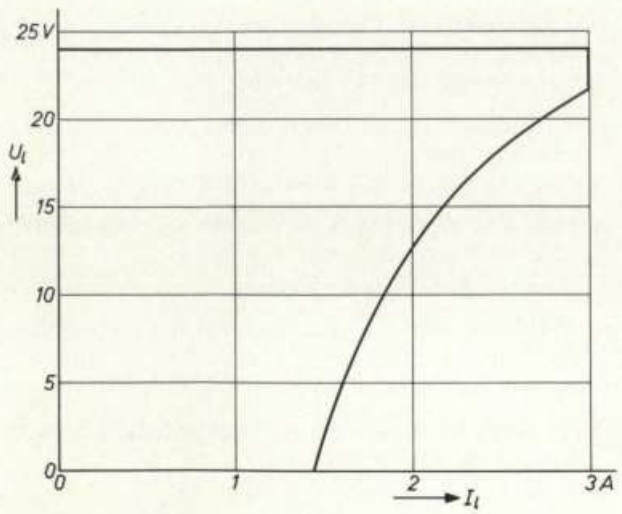


Fig. 14. Spanning-stroomkarakteristiek van het Philips voedingsapparaat PE 4868, uitgerust met het beveiligingsapparaat PE 4891.

Samenvatting. In getransistoriseerde gelijkstroomvoedingsapparaten zijn elektronische schakelingen nodig om het voedingsapparaat zelf en de schakelingen die daarop zijn aangesloten, te beschermen tegen schade door overbelasting en kortsluiting. Met eenvoudige elektronische schakelingen kan men systemen realiseren die het voedingsapparaat blokkeren bij overbelasting, doch hieraan kleven enkele bezwaren. Een alternatief is een zuiver stroombegrenzingssysteem, maar dit veroorzaakt extra-energiedissipatie in de regeltransistor. Om deze redenen zijn schakelingen ontwikkeld die het energieverlies in de genoemde transistor op een constante waarde houden. Ook combinaties van beide systemen zijn gemaakt. Twee voorbeelden van deze schakelingen, gebruikt in Philips apparaten, worden beschreven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (S.O.), Frankrijk *L*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aken, Weisshausstrasse, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Hamburg, Vogt-Kölln-Strasse 30, 2 Hamburg-Stellingen, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherche, 2 avenue Van Becelaere, Brussel 17 (Boitsfort), België. *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

G. Blasse: Dilanthanide molybdates and tungstates Ln_2MO_6.
J. inorg. nucl. Chem. **28**, 1488-1489, 1966 (No. 6/7). *E*

A. J. Bosman & C. Crevecoeur: Mechanism of the electrical conduction in Li-doped NiO.
Phys. Rev. **144**, 763-770, 1966 (No. 2). *E*

J. C. Brice, P. A. C. Whiffin & E. J. Millett: Variation of distribution coefficients with melt composition.
Brit. J. appl. Phys. **17**, 563-564, 1966 (No. 4). *M*

H. Bruining: Überblick über Ergebnisse und Ziele der Forschung auf dem Gebiet der Elektronenröhren.
Nachrichtentechn. Z. **19**, 381-385, 1966 (No. 7). *A*

J. R. Chamberlain & R. W. Cooper: Paramagnetic resonance in yttrium gallium garnet: Co^{2+} and Mn^{2+}.
Proc. Phys. Soc. **87**, 967-970, 1966 (No. 4). *M*

P. J. Flanders & R. F. Pearson: Measuring magnetization in anisotropic magnetic samples using a torque method.
Brit. J. appl. Phys. **17**, 521-524, 1966 (No. 4). *M*

K. H. Härdtl & P. Gerthsen: Explanation of the Hall effect of $LaCoO_3$ in the polaron picture.
Solid State Comm. **3**, 283-284, 1965 (No. 9). *A*

J. C. M. Henning: ^{14}N hyperfine structure in ESR spectra of heterocyclic anions.
J. chem. Phys. **44**, 2139-2155, 1966 (No. 5). *E*

G. H. Jonker: Magnetic and semiconducting properties of perovskites containing manganese and cobalt.
J. appl. Phys. **37**, 1424-1430, 1966 (No. 3). *E*

A. Kats, G. Piesslinger & S. Rademaker: Kiemvormings- en kristallisatieprocessen in glaskeramiek.
Chem. Weekblad **62**, 181-185, 1966 (No. 15).

J. E. Knowles & A. Broese van Groenou: A new manifestation of magnetic after-effect.
Phys. Stat. sol. **14**, 91-96, 1966 (No. 1). *M*

E. Kooi: Influence of heat treatments and ionizing irradiations on the charge distribution and the number of surface states in the $Si-SiO_2$ system.
IEEE Trans. on electron devices **ED-13**, 238-245, 1966 (No. 2). *E*

P. Marchet: Une réalisation moderne de laboratoires consacrés à la recherche appliquée.
Onde électr. **46**, 598-604, 1966 (No. 470). *L*

J. W. Orton, A. S. Fruin & J. C. Walling: Spin-lattice relaxation of Cr^{3+} in single crystals of zinc tungstate.
Proc. Phys. Soc. **87**, 703-716, 1966 (No. 3). *M*

C. J. M. Rooymans: Invloed van de druk op het mechanisme van de vastestofreactie.
Chem. Weekblad **62**, 189-194, 1966 (No. 16). *E*

E. Scharrer, K. Böke, J. Schnell, H. Polnitzky, K. Hannig & H. Schildknecht: Peltier-Kühlbatterien in der chemischen Apparatetechnik.
Chemie-Ing.-Technik **37**, 1039-1046, 1965 (No. 10). *A*

D. A. Schreuder: Het vooruit bepalen van de gemiddelde wegdekluminantie bij openbare verlichting.
Electrotechniek **44**, 143-147, 1966 (No. 6).

J.-P. Thiran: A class of filters with optimal response to a step of frequency.
Archiv elektr. Übertr. **20**, 388-392, 1966 (No. 7). *B*

B. Tuck & R. W. G. Clarke: Anomalous double-peaking effect from a monochromator.
J. sci. Instr. **43**, 196, 1966 (No. 3). *M*

K. Walther: Quantum resonances in the amplification of ultrasound in bismuth.
Phys. Rev. Letters **16**, 642-644, 1966 (No. 15). *H*

W. J. Witteman: Theory of mode interaction in the case of small mode spacing.
Phys. Rev. **143**, 316-322, 1966 (No. 1). *E*

Jaargang 28, 1967, no. 5 blz. 133-160 Verschenen 28 maart 1967

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!